

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Markéta Prusková

Iminové dynamery založené na pyrazinových stavebních jednotkách

Imine dynamers based on pyrazine building units

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Dušan Drahoňovský, Ph.D.

Praha, 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci vypracovala sama a uvedla všechny použité zdroje a literaturu. Tato práce nebyla použita pro získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 30. 8. 2013

Markéta Prusková

Poděkování

Ráda bych poděkovala především školiteli Ing. Dušanu Drahoňovskému, Ph.D. za odbornou pomoc s bakalářskou prací, trpělivost a přátelský přístup. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Simoně Hybelbauerové, Ph.D. za proškolení v měření NMR a změření NMR spekter, RNDr. Zdeňku Tošnerovi, Ph.D. za naměření NMR experimentů s polymery, RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph.D. za změření NMR spekter a RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za změření a výpočet rentgenových struktur. Za přínosné konzultace a naměření Ramanových spekter děkuji RNDr. Ivaně Šloufové, Ph.D. a Mgr. Martinu Poprovi bych ráda poděkovala za změření IČ spekter a ochotu kdykoliv pomoci. Za pomoc s některými syntézami děkuji také RNDr. Dmitriji Bondarevovi, Ph.D. V neposlední řadě bych ráda poděkovala kolegům z laboratoře a z katedry organické chemie, především Bc. Radku Coufalovi, Bc. Michalu Urbanovi, Bc. Bedřichu Formánkovi, Vladimíru Noskovi a Tomáši Kupovi za rady a připomínky ohledně bakalářské práce. Velký dík patří také mé rodině za podporu v každé situaci.

Abstrakt

Tato bakalářská práce pojednává o syntéze iminových dynamerů a Schiffových bází. Důraz je kladen na objasnění struktury a schopnost tvořit dynamické hemiaminaly. Díky velkému množství elektronově bohatých dusíků a dvojných vazeb se předpokládá, že by tyto dynamery mohly být elektronově vodivé.

Abstract

This bachelor thesis deals with imin dynamer synthesis and model Schiff bases. Classification of structure and ability to create dynamic hemiaminals are emphasised. Due to large number of electron-rich nitrogen atoms and π bonds we can assume, that these dynamers might be electron conductive.

Klíčová slova: dynamery, iminy, hemiaminaly, dynamická kovalentní chemie, konstituční dynamická chemie, hydrazin, konjugované polymery, pyraziny

Key words: dynamers, imines, hemiaminals, dynamic covalent chemistry, constitutional dynamic chemistry, hydrazine, conjugated polymers, pyrazines

Seznam zkratek

arom.	aromatické
CC	kombinatoriální chemie
CDPL	konstituční dynamická polymerní knihovna
d	doublet
DCC	dynamická kombinatoriální chemie
DCL	dynamická kombinatoriální knihovna
DMSO	dimethylsulfoxid
GDs	„Green Dynamers“ – „zelené dynamery“
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry – hmotnostní spektrometrie
IČ	infračervená spektroskopie
LAH	tetrahydridohlinitan lithný, LiAlH_4
m	multiplet
ni	nízká intenzita
NMR	nukleární magnetická rezonance
py	pyridin
pz	pyrazin
RS	Ramanova spektroskopie
RVO	rotační vakuová odparka
s	singlet
si	střední intenzita
THF	tetrahydrofuran
vi	vysoká intenzita

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Uvedení do problematiky.....	10
2.1 Iminy	10
2.2 Hemiaminaly	12
2.3 Dynamery	14
3. Cíle práce	19
4. Výsledky a diskuse	20
4.1 Syntéza karbonylových derivátů pyrazinu	20
4.2 Příprava modelových Schiffových bází.....	21
4.3 Syntéza iminových dynamerů s pyrazinovými jednotkami	24
4.4 Syntéza fluorenového stavebního bloku.....	26
4.5 Dynamické experimenty.....	27
4.5.1 NMR experimenty	27
4.5.2 Infračervená a Ramanova spektroskopie (IČ a RS).....	29
5. Experimentální část.....	32
5.1 Měření	32
5.2 Syntézy	33
6. Závěr	42
7. Literatura.....	43

1. Úvod

Dynamická kombinatoriální chemie (DCC – Dynamic Combinatorial Chemistry) je mladé, ale poměrně rychle se rozvíjející odvětví chemie¹. První publikace, která se tímto tématem blíže zabývala, vyšla v roce 1996². Hlavním rozdílem mezi DCC a klasickou kombinatoriální chemií (CC – Combinatorial Chemistry) je, že CC je založena na nevratných reakcích, kdežto reakce, které se podílejí na spojování jednotlivých stavebních jednotek v DCC, bývají reverzibilní. V DCC může docházet k vzájemné výměně určitých částí struktur mezi jednotlivými molekulami, které jsou součástí dynamické kombinatoriální knihovny¹ (DCL – Dynamic Combinatorial Library).

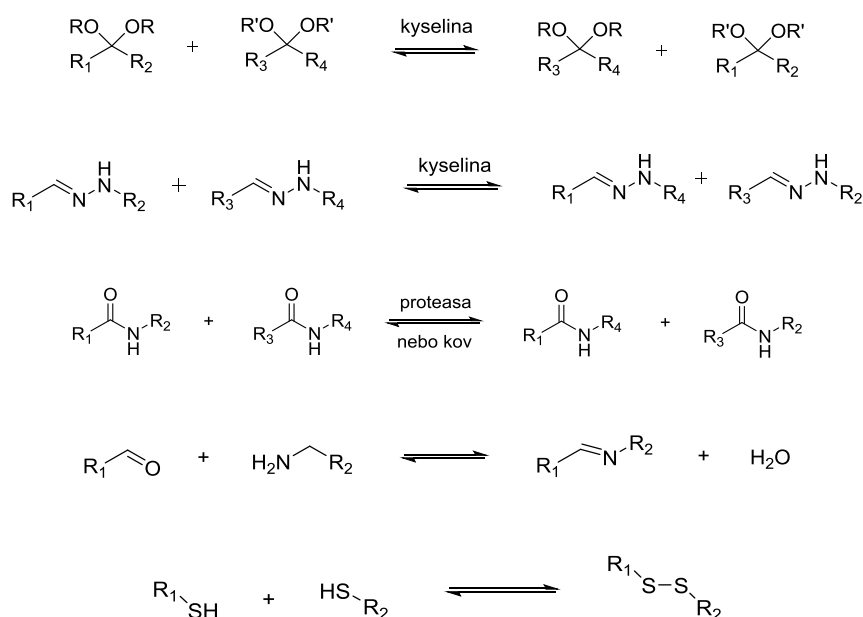
Díky tomu, že formování DCL probíhá pod termodynamickou kontrolou, ne kinetickou³, je zastoupení jednotlivých částí knihovny závislé pouze na relativních stabilitách konečných produktů. DCL je tedy schopna reagovat na změnu vnějších vlivů (změnu reakčních podmínek) vznikem nové rovnovážné směsi produktů. Stabilizace jednoho člena DCL má za následek rozpad nebo přeskupení dalších. Stablnější sloučeniny tedy vznikají na úkor těch méně stabilních, které obsahují stejné stavební bloky. Přidáme-li do reakční směsi molekulu substrátu, pro jehož komplexaci hledáme vhodný ligand, vytvoří se termodynamicky stálý komplex s tím produktem z generované rovnovážné směsi, který je pro komplexaci nejvýhodnější. Tahle vlastnost představuje hlavní rozdíl DCC oproti tradiční kombinatoriální chemii.

Jak již bylo zmíněno, klíčovým prvkem DCC je reverzibilní interakce, která zprostředkovává výměnu stavebních bloků mezi molekulami DCL⁴. Tato interakce se musí řídit určitými pravidly: a) musí být reverzibilní v rozumném časovém měřítku, b) reverzibilní reakce musí být kompatibilní s experimentálními podmínkami selekčního procesu – včetně funkčních skupin na stavebních blocích a templátu, rozpouštědla a pH; c) reakční podmínky by měly být mírné (např. teplota, tlak, koncentrace), aby nedošlo k porušení labilních nekovalentních interakcí; d) je potřeba, aby byly všechny molekuly DCL v rovnováze rozpustné; e) mělo by být možné ukončit reakci tak, aby si jednotlivé komponenty knihovny zachovaly svoji strukturu a daly se beze změny okamžitě izolovat; f) v ideálním případě by měly být všechny molekuly systému isoenergetické,

aby se zabránilo vytváření produktů, které jsou silně preferované a posunují rovnováhu výrazně jedním směrem. V praxi je však tento požadavek splněn jen zřídka – téměř všechny systémy, ve kterých vznikají makromolekuly, upřednostňují z entropických důvodů vznik menších oligomerních struktur.

Třemi hlavními typy vazeb, které bývají zprostředkovávány pomocí reverzibilních interakcí, jsou: nekovalentní interakce (vodíkové vazby), koordinační a kovalentní vazby (podle literatury⁵ můžeme rozdělit DCC na dynamickou nekovalentní chemii a dynamickou kovalentní chemii). Při vzniku slabých a nestabilních nekovalentních vazeb obvykle bývá dosaženo rovnováhy poměrně rychle. Avšak produkty nebývají příliš stabilní – zejména v roztocích – je tedy obtížné je např. separovat chromatograficky a dále analyzovat pro použití v dalších experimentech. Tento problém je možné obejít kovalentním zafixováním dané struktury systému použitím separační ireverzibilní reakce^{1,6}. Tvorba dynamických kovalentních vazeb obvykle vykazuje pomalou kinetiku. Reakce může být někdy urychlena přidáním vhodného katalyzátoru. K reakcím, při kterých vznikají reverzibilní kovalentní vazby, patří např. výměna acetalů, výměna hydrazonů, transamidace, tvorba iminů a tvorba disulfidů.

Schéma 1: Příklady reverzibilních kovalentních vazeb - výměna acetalů, hydrazonů, transamidace tvorba iminů a tvorba disulfidů.



Dynamický kombinatoriální přístup se nyní používá v anorganických, organických i bioorganických procesech⁷. Reakce mohou probíhat v roztocích, na fázovém rozhraní, na povrchu, v tuhém stavu a v molekulárních vrstvách nebo membránách.

Kromě hledání reverzibilních reakcí kvůli potenciálnímu využití v dynamických kovalentních procesech je DCC aplikována do třech hlavních oblastí⁵: 1) dynamické generování receptorů nebo substrátů řízené molekulárními rozpoznávacími procesy; 2) vývoj pracovních postupů v hledání nových biologicky aktivních látek; 3) rozvoj dynamických materiálů.

K analyzování dynamických systémů se nejčastěji využívá technik HPLC, NMR, hmotnostní spektrometrie nebo elektronové mikroskopie. Některé komponenty DCL jdou analyzovat přímo metodou HPLC, avšak méně stabilní molekuly, jako např. iminy nebo hemiacetaly by se přímou analýzou mohly pozměnit, proto se labilní molekuly „uzamykají“, např. v případě iminů se využívá redukce na sekundární aminy, které jsou kineticky stabilní⁸.

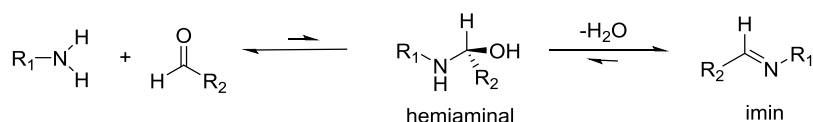
Smísením ligandů s ionty kovů mohou vznikat dynamické komplexy kovů⁷. První, kdo narazili na dynamickou komplexaci kovových iontů, byli *Roland Krämer* s *Jean-Marie Lehnem*⁹ ve své práci o spontánním uspořádání spirálovitých kovových komplexů v roce 1993. Zjistili, že z rovnovážné směsi ligandů a iontů kovů se tvoří pouze dvojspirálové kovové komplexy s jedním uspořádáním. Takové „sebe-rozpoznávání“ (self-recognition) v sobě již nese základní prvky DCC – „samoskladbu“ (self-assembly) supramolekulární struktury reverzibilními procesy s výběrem správného „partnera“.

2. Uvedení do problematiky

2.1 Iminy

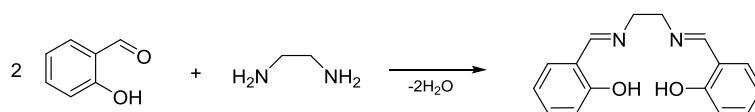
Iminy vznikají nukleofilním atakem primárního aminu na karbonylovou skupinu za vzniku hemiaminalu a následnou dehydratací (viz Schéma 2). Jde o zpětnou reakci, která byla objevena Schiffem v roce 1864^{10,11}, proto se iminům někdy také říká Schiffovy báze. Je také známo, že Brønstedovy kyseliny usnadňují přechod intermediátu hemiaminalu na iminové a iminiové formy.

Schéma 2: Tvorba iminové vazby přes nestabilní intermediát hemiaminal.



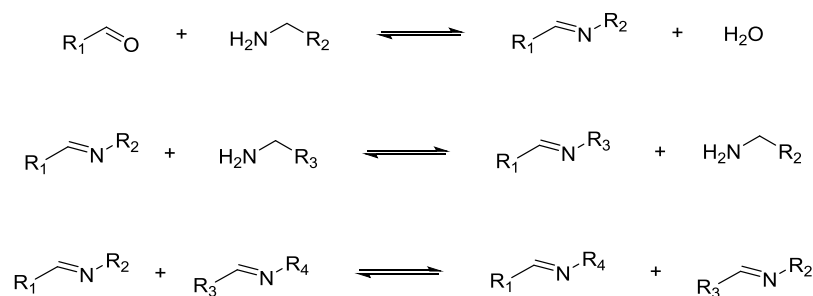
Iminová tvorba a výměna jsou dnes už běžné reakce v DCC. Byly realizovány v řadě procesů, jako je např. syntéza ligandů salenového typu (salen-type) (viz Schéma 3) pro koordinaci na kovové ionty¹² a příprava různých dalších makrocyclů¹³⁻¹⁵.

Schéma 3: Příprava salenu kondenzací ethylendiaminu a salicylaldehydu:



Reverzibilní reakce, při kterých vznikají iminy, a amin-imin výměny (transiminace) obvykle využívají enzymy pro kovalentní propojení substrátů¹⁶. Iminy jsou většinou popisovány jako málo reaktivní sloučeniny, avšak protonované iminy jsou o několik řádů reaktivnější. To vysvětluje, proč je výměna substituentů na C=N skupinách obvykle kysele katalyzovaná (pH 4-5). Transiminace může být katalyzována také Lewisovými kyselinami, např. $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ⁵.

Schéma 4: Tvorba iminové vazby, transiminace a iminová metathese

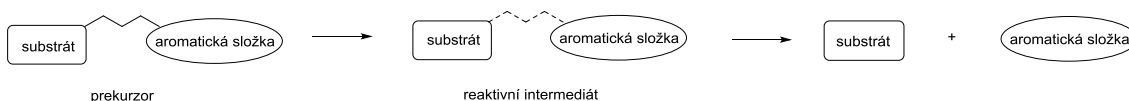


Tvorba iminů ve vodě je spíše omezená. Iminy se většinou redukují na aminy pomocí NaBH_3CN , a teprve potom se izolují¹⁷. Rovnovážné konstanty, například s benzaldehydem, jsou obecně nízké – menší než 10 M^{-1} pro aromatické aminy a pro více bazické alifatické aminy se pohybují maximálně do 10^3 M^{-1} . Např. *Lehn a kol.* publikovali korelace rovnovážných konstant tvorby iminů ve vodném prostředí mezi strukturně rozličnými typy aldehydů a iminů se strukturními parametry reaktantů jako jsou energie hraničních orbitalů¹⁰. Z dalších charakteristik tvorby iminů je například známo, že elektronově chudé substituenty aminu zvyšují podíl hydrolýzy iminů, zato elektronově bohaté substituenty stabilizují iminové struktury, což koreluje s bazicitou a nukleofilitou.

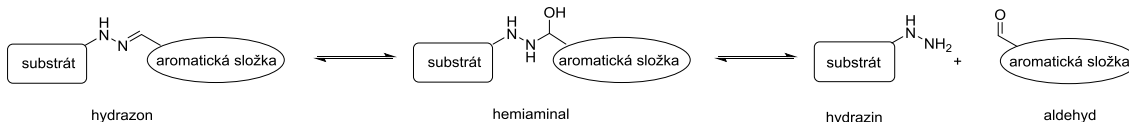
Iminy jsou zkoumány v oblastech vývoje biologicky aktivních látek, pro tvorbu dynamických „nanoarchitektur“ a pro výzkum dynamických materiálů, např. dynamických polymerů (viz kap. 2.3 Dynamery). Bioaktivními látkami jsou myšleny např. léčiva, agrochemikálie, nebo také ochucovadla a vonné esence. Jejich účinnost závisí především na době působení v cílovém místě. Například vonná esence by se měla po aplikaci pomalu odpařovat, aby mohla být vnímána po delší dobu. Aromatické látky však bývají těkavé a mnoho vonných přísad – zejména aldehydy – podléhá degradaci před jejich použitím. *Barbara Levrant a kol.*¹⁸ se zabývali studiem „postupně uvolňovaných“ systémů, tzv. „pro-aromat“ („profragrances“) nebo „pro-parfémů“. Tyto systémy pomalu uvolňují malé molekuly cíleným štěpením dynamických kovalentních vazeb vhodně navržených prekurzorů.

Schéma 5: Srovnání kontrolovaného uvolňování aroma: a) z tzv. „pro-aromat“ a b) z dynamické směsi na bázi reverzibilní hydrazonové formace.

a)

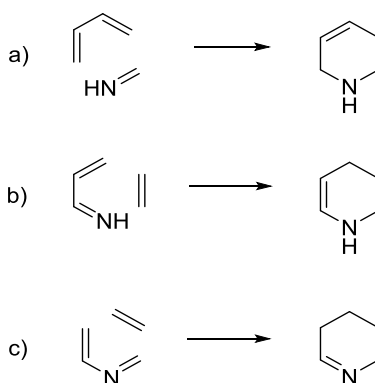


b)



Běžnější reakcí iminů je hydrolýza. Iminy se však podílejí i na dalších reakcích, z nichž mnohé jsou analogické reakcím aldehydů a ketonů. Jako příklad je zde možné uvést již zmíněné redukce iminů na aminy⁸, či aza-Dielsovu-Alderovu reakci¹⁹.

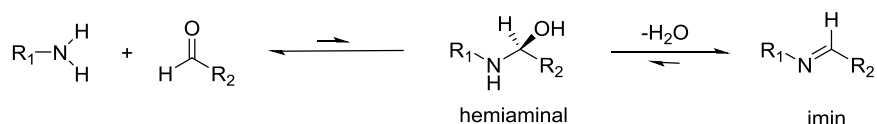
Schéma 6: Aza-Dielsova-Alderova reakce s iminem a) jako dienofilem, b) a c) jako dienem



2.2 Hemiaminaly

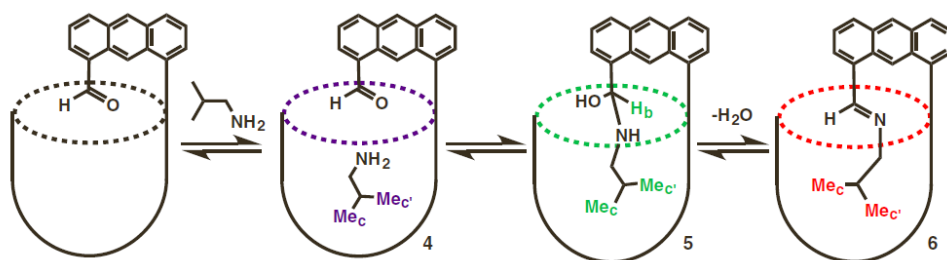
Reakce karbonylových sloučenin s nukleofily zahrnuje adiční krok, při kterém vzniká nejdříve nestabilní tetraedrický hemiaminal, a až poté následuje eliminační krok²⁰ (viz Schéma 7). Proces bývá katalyzován kyselinami nebo zásadami a protonové výměny se podílí na vytváření přechodných nabitých intermediátů. Hemiaminaly nebývají ve většině případů pozorovány. Jsou energeticky nevýhodné, protože přerušení karbonylové π -vazby a změna entropie připojením dvou reaktantů nejsou kompenzovány tvorbou kovalentní C-N vazby. Proto hemiaminal dále eliminuje vodu za vzniku iminu.

Schéma 7: Tvorba hemiaminalu.



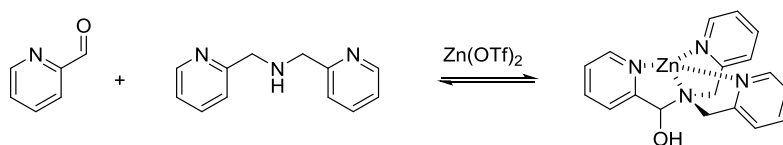
*Rebek Jr.*²⁰ se svou skupinou využili kavity, která stabilizovala hemiaminal v rozsahu desítek minut až několika hodin (viz Obr.1). Kavita byla sestavena z osmi benzenových kruhů, které vytvořily jakousi klec, kde byl intermediát uzavřen, a intramolekulární vodíkové vazby sekundárních amidů pomáhaly udržovat konformaci kavity ve tvaru „vázy“ („vase-like“ deepened cavitand). Hemiaminal byl poté stabilizován díky vodíkovým vazbám mezi amidovými skupinami kavity a hemiaminalem. Další literaturu týkající se stabilizace prostřednictvím kavit lze najít v souhrnném článku²¹.

Obr. 1: Stabilizace hemiaminalu v kavitě²⁰.



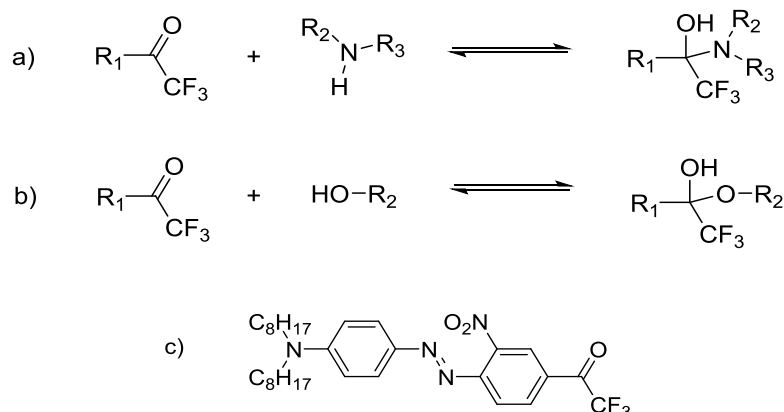
Anslyn a kol.^{22, 23} stabilizovali hemiaminal pomocí koordinace k zinečnatým iontům s použitím $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (viz Schéma 8).

Schéma 8: Tříkomponentová dynamická skladba s použitím Zn^{2+} .



Tvorbou hemiaminalů a hemiacetalů se zabýval také *Mohr*²⁴ v roce 2004, který tuto reakci používal k rozpoznávání aminů a alkoholů ve směsi. Reakcí aminu nebo alkoholu s chromoforem s trifluoracetylovou skupinou vznikne hemiaminal, případně hemiacetal, a vzniklý adukt v roztoku tak změní své absorpční spektrum. Další příklady chemosensorů jsou popsány v literatuře^{25,26}.

Schéma 9: Reakce trifluoracetylové skupiny chromoforu a) s aminy a b) s alkoholy a c) ukázka struktury chromoforu.

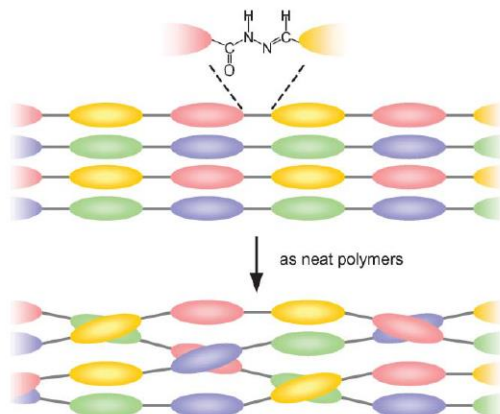


2.3 Dynamery

Kombinace polymerní chemie a DCC dává vzniknout nové oblasti, a to konstituční dynamické polymerní chemii^{27,28}, která umožňuje rozvoj adaptivních materiálů²⁹. Dynamery jsou konstitučně dynamické polymery, které jsou schopny reagovat na změny fyzikálních faktorů i na chemické stimulanty modifikací své konstituce vedoucí k dosažení nové termodynamické rovnováhy – ustavení konstitučně– dynamické polymerní knihovny (CDPL – Constitutional Dynamic Polymer Library)³⁰.

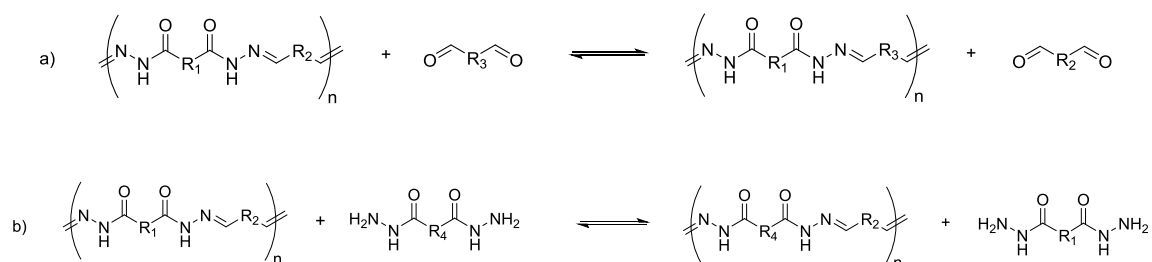
Tvorba dynamerů probíhá opět pod termodynamickou kontrolou. Dynamery mohou být supramolekulární nebo molekulární povahy, případně obojí, v závislosti na tom, zda jsou propojeny nekovalentními interakcemi nebo reverzibilními kovalentními vazbami. Kovalentní dynamery, na rozdíl od supramolekulárních dynamerů, vykazují stabilitu za běžných podmínek (na vzduchu), jako tradiční kovalentní polymery³¹. Další vlastností kovalentních dynamerů je např. *crossover* rekombinace komponent^{29,32}, kdy ve směsi dvou homopolymerů dochází při mírných podmínkách k výměně některých komponent například prostřednictvím C=N výměny v přítomnosti kyselého katalyzátoru (viz Obr. 2). Zavedením nových konstitučních jednotek do již existujících molekulových dynamerů lze např. změnit jejich mechanické vlastnosti³³.

Obr. 2: Ukázka *crossover* rekombinace komponent mezi filmy dvou dynamických kovalentních polyacylhydrazonových kopolymerů. Barevné části představují jednotlivé monomery³².



Ze známých vratných kovalentních reakcí jsou pro konstituční dynamickou polymerní chemii atraktivní zejména C=N výměnné reakce¹ díky široké škále strukturních variant, snadné přípravě, reverzibilitě a také jejich potenciálu pro použití v biologických, lékařských i materiálových vědách^{27,31}. Dynamery založenými na C=N vazbách se zabývali zejména *Lehn a kol.* např. ve své práci pojednávající o výměnných reakcích polyacylhydrazonových polymerů, vznikajících polykondenzací dialdehydů s dihydrazidy v kyselých katalytických podmínkách³⁴.

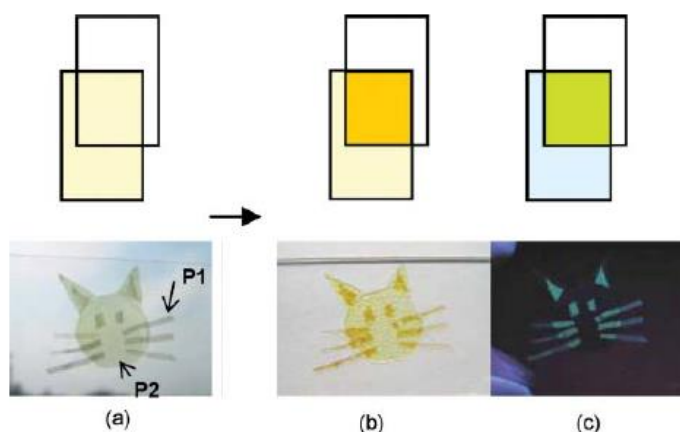
Schéma 10: Dynamická změna konstituce polyacylhydrazonu a) výměnou dialdehydu a b) výměnou dihydrazidu



V další práci stejné laboratoře zjistili, že barva a fluorescence dynamerů může být ovlivněna hydrazonovou výměnou a rekombinací komponent³⁵. Může se tak dít i na rozhraní dvou různých polymerních vrstev, což má za následek chemické propojení filmů (viz *crossover* rekombinace komponent). Tato vlastnost má slibný potenciál

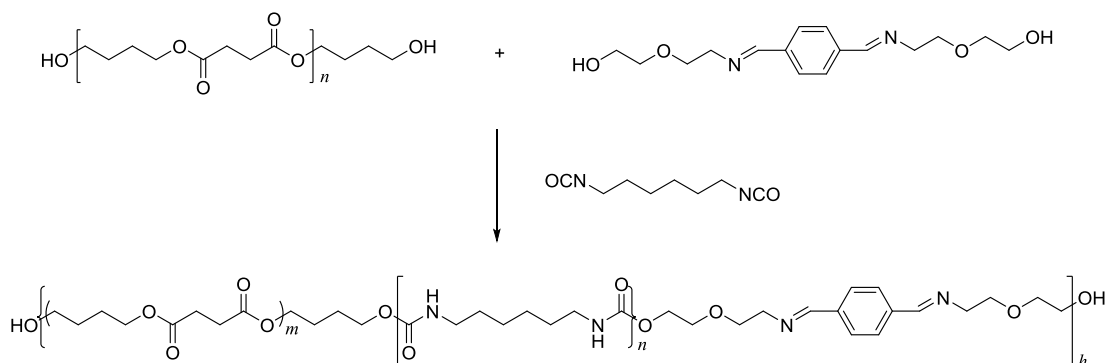
pro realizaci v oblasti optických materiálů a pro systémy s molekulární detekcí. Takto vzniklé dynamické polymery se nazývají optodynamery.

Obr. 3: Změna barvy a vznik fluorescence zahříváním polymerních filmů P1, P2; a) barva před zahřátím, b) barva po zahřátí, c) fluorescence po zahřátí³⁵.



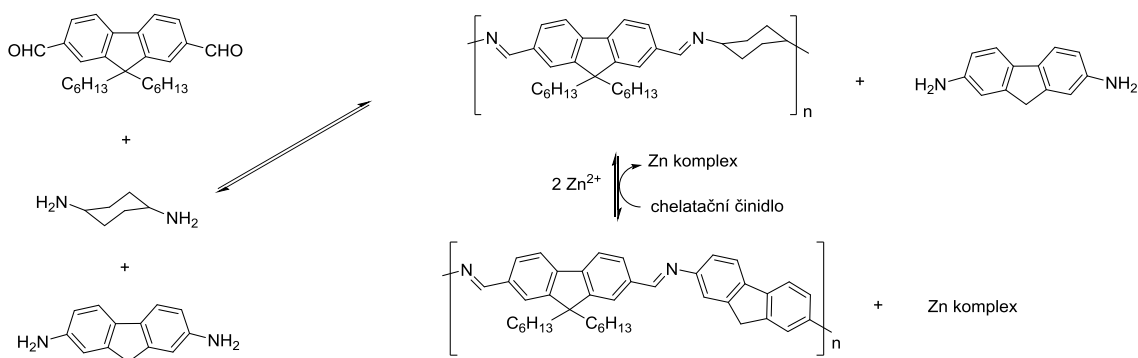
Lehn a kol. také vyvinuli dynamery šetrné k životnímu prostředí, tzv. „zelené dynamery“ (GDs – „Green Dynamers“), které jsou založeny na dynamických iminových vazbách a biodegradabilních polyesterových jednotkách³⁶. Vyznačují se dobrou rozložitelností ve velkém množství vody a rychlou biodegradací. Filmy se nerozpadají vzdušnou vlhkostí, ale až při vložení do velkého množství vody. Materiály z GDs mohou být tedy vypouštěny do odpadu bez ucpání potrubí. V životním prostředí jsou rozloženy mikroorganismy a nekumulují se v něm. Mohou být používány v domácnostech, u hygienických, zemědělských a zahradnických materiálů, ve farmaceutických přípravcích atd.

Schéma 11: Příprava GDs.



V další práci *Lehna a kol.* se pojednává o modulaci konstitučních dynamických polymerních knihoven fluorenových polymerů, založených na iminových vazbách, pomocí změny kyselosti a přidáním Zn^{II} iontů do směsi³⁷ (viz Schéma 12). Jako nejefektivnější spouštěč pro řízené přeskupení polyiminových struktur označili Zn(BF₄)₂ · 8H₂O. Získaná data ukazují, že výměna probíhá hlavně prostřednictvím katalytické transiminace zinečnatými ionty. Polymery odvozené od fluorenu jsou využívány jako materiál pro světlo emitující zařízení (LED) a tyto polyiminofluoreny představují dynamický analog – dynamické LED nebo také Dyna-LED, které jsou schopné reagovat na fyzikální nebo chemické spouštěče.

Schéma 12: Iminová výměna fluorenových dynamických polymerů.



Jak již bylo zmíněno, existují také dynamery kovalentního a supramolekulárního charakteru zároveň. *Kolomiets a Lehn* se zmiňují o dynamických polymerech obojího

charakteru, tzv. „*double* dynamerech“³⁸, jejichž makromolekuly obsahují vodíkové vazby a acylhydrazonová spojení.

Vývoj dynamických polymerů nám otevírá nové perspektivy v oblasti polymerních a materiálových věd, jako je např. vývoj adaptivních materiálů.

3. Cíle práce

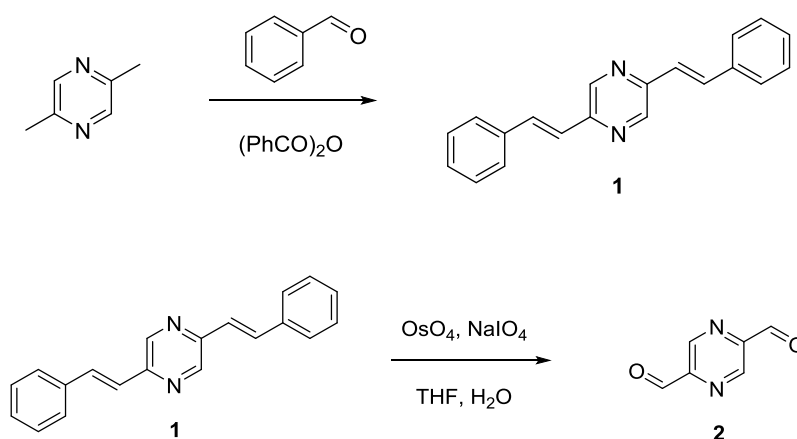
1. Syntéza monofunkčních a difunkčních karbaldehydů pyrazinu.
2. Syntéza modelových Schiffovýchází založených na monofunkčních pyrazinových jednotkách.
3. Syntéza látek založených na iminových vazbách s monofunkčními pyridinovými jednotkami.
4. Syntéza konjugovaných iminových dynamerů.
5. Syntéza fluorenových stavebních bloků.

4. Výsledky a diskuse

4.1 Syntéza karbonylových derivátů pyrazinu

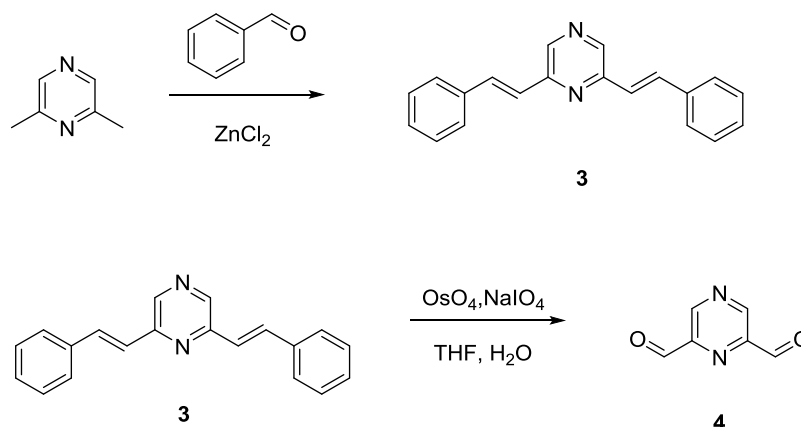
Pro přípravu dikarbaldehydů pyrazinu je nutno použít mírných reakčních podmínek, kvůli zvýšené reaktivitě produktů a jejich nestabilitě při teplotách nad 40 °C. Syntéza pyrazin-2,5-dikarbaldehydu (**2**) byla provedena ve dvou krocích dle literatury³⁹. K přípravě meziprojektu 2,5-distyrylpyrazinu (**1**) byl použit postup z literatury⁴⁰, vycházející z 2,5-dimethylpyrazinu. Druhým krokem bylo oxidativní štěpení dvojné vazby meziprojektu **1**. Katalytickým množstvím oxidu osmičelého se vytvoří diol, který je štěpen jodistanem sodným. Jodistan zároveň reoxiduje oxid osmičelý⁴¹.

Schéma 13: Syntéza pyrazin-2,5-dikarbaldehydu (**2**) ve dvou krocích.



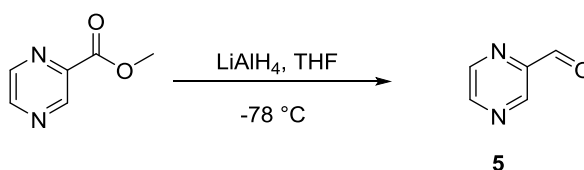
Syntéza pyrazin-2,6-dikarbaldehydu (**4**) byla provedena obdobným způsobem. U přípravy 2,6-distyrylpyrazinu (**3**) bylo postupováno podle literatury⁴², kdy byla použita aktivace pomocí bezvodého chloridu zinečnatého⁴³ (viz Schéma 14).

Schéma 14: Dvoukroková syntéza pyrazin-2,6-dikarbaldehydu (4).



Pyrazin-2-karbaldehyd (**5**) byl připraven redukcí methyl pyrazin-2-karboxylátu pomocí 2M roztoku LAH v diethyletheru za snížené teploty⁴⁴ (viz Schéma 15).

Schéma 15: Syntéza pyrazin-2-karbaldehydu (5).



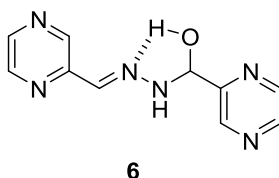
Výtěžek karbaldehydu **5** byl nízký oproti hodnotě uvedené v literatuře, mohlo se tak stát díky nedostatečnému zredukování veškerého množství methyl pyrazin-2-karboxylátu, protože byla reakce ukončena dříve, aby nedošlo k další redukcí na alkohol.

4.2 Příprava modelových Schiffových bází

Než bylo přistoupeno k samotným dynamerům, byly připraveny modelové Schiffovy báze s monofunkčními pyrazinovými jednotkami k získání porovnávacích dat. Tyto báze zatím nebyly v literatuře popsány. Schiffovy báze **7** a **8** byly připraveny podobným způsobem jako jejich pyridinová analoga, která jsou popsána v literatuře^{45,46,47}. Karbaldehyd **5** a příslušný diamin byly smíchány ve stechiometrickém poměru 2:1. K syntéze 2-pyrazinaldazinu **7** byl místo hydrazin hydrátu, který je uveden v literatuře⁴⁵,

použit 1M roztok hydrazinu v THF a jako reakční médium bylo zvoleno THF místo methanolu. Bylo zjištěno, že při přípravě produktu **7** nejprve vzniká reakční intermediát – hemiaminal **6** – ve formě bílé amorfni sraženiny. To lze vysvětlit stabilizací hemiaminalu pomocí OH-N vodíkové vazby (viz Obr. 4).

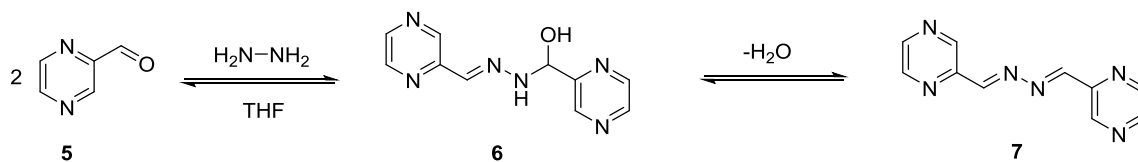
Obr. 4: Stabilizace hemiaminalu **6 prostřednictvím OH-N vodíkové vazby.**



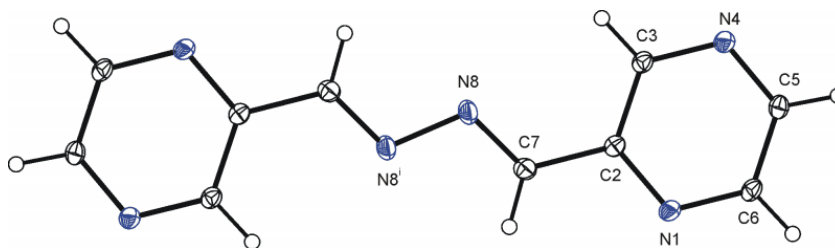
Tato struktura je nejpravděpodobnější, protože dusík tvořící iminovou vazbu je v této struktuře nejbazičtější a také dobře přístupný. Pyrazinové dusíky přílišnou bazicitu nevykazují ($pK_a = 1,22 \pm 0,10$), na rozdíl od pyridinového dusíku ($pK_a = 5,23 \pm 0,10$).

Reakce byla provedena i v prostředí absolutního ethanolu, výtěžek byl srovnatelný s reakcí v THF. Dalo by se očekávat, že produkt **6** bude poměrně stabilní, avšak stáním na vzduchu samovolně přechází v iminovou formu **7**, přičemž látka žlutne. V roztoku se tento proces urychluje. Příprava 2-pyrazinaldazinu **7** byla provedena tak, že se směs karbaldehydu **5** a 1M roztoku hydrazinu nechala míchat po delší dobu (3 dny) (viz Schéma 16). Produkt **7** byl izolován ve formě nahnědlých krystalků. Na obr. 5 je zobrazena rentgenová struktura látky **7**.

Schéma 16: Příprava hemiaminalu a Schiffovy báze.

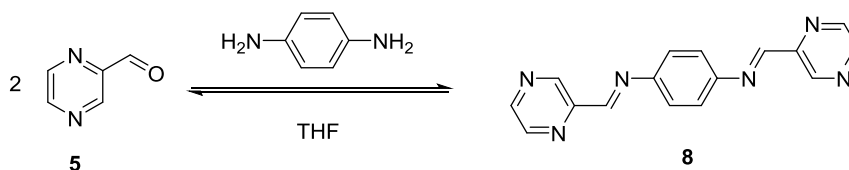


Obr. 5: Struktura molekuly 7 s číslováním atomů.

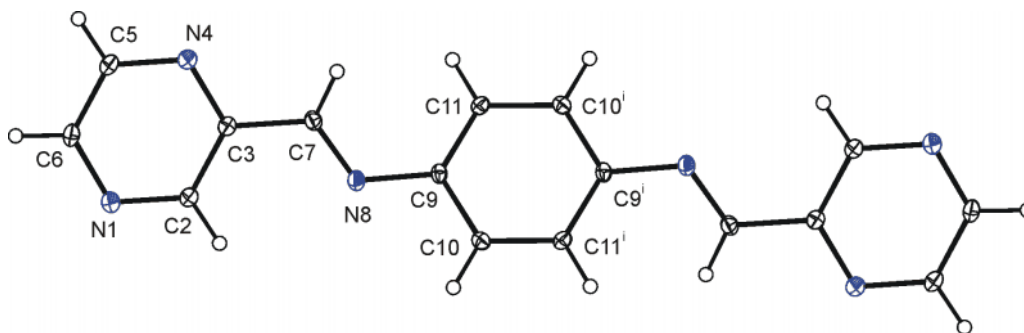


Další pyrazinová Schiffova báze **8** byla připravena kondenzací pyrazin-2-karbaldehydu (**5**) a 1,4-diaminobenzenu (viz Schéma 17). Reakcí vznikl rovnou iminový produkt **8** ve formě žlutého prášku. Rentgenová struktura je uvedena na obr. 6. V tomto případě nedošlo ke stabilizaci hemiaminalu, protože ji nedovoluje strukturní uspořádání a střední aromát navíc podporuje vznik konjugovaného systému.

Schéma 17: Příprava iminu **8**.

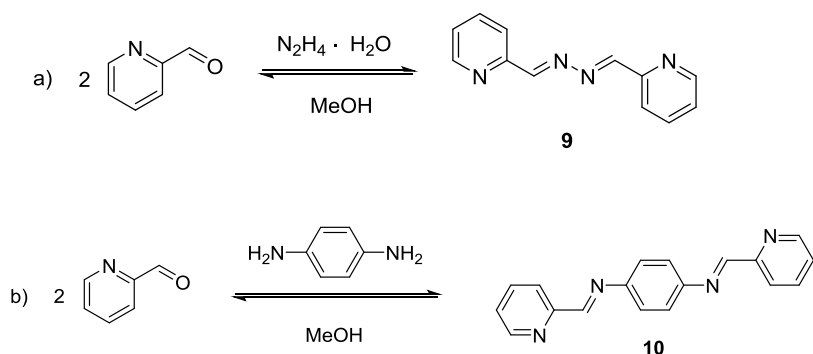


Obr. 6: Struktura iminu **8** s číslováním atomů.



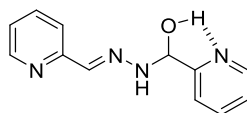
Jak už bylo výše zmíněno, již známé pyridinové Schiffovy báze **9** a **10** byly připraveny obdobným způsobem – kondenzací pyridin-2-karbaldehydu s hydrazin hydrátem v případě látky **9** a s 1,4-diaminobenzenem u látky **10** ve stechiometrickém poměru 2:1 (viz Schéma 18).

Schéma 18: Příprava Schiffovy báze **9 a) a 10 b)**.



U těchto látek je nejbazičtější dusík pyridinový. Předpokládaná stabilizace by mohla vypadat jako na Obr. 7. K samovolné stabilizaci hemiaminalové struktury však nedochází, spontánně eliminuje vodu za vzniku diiminu **9**.

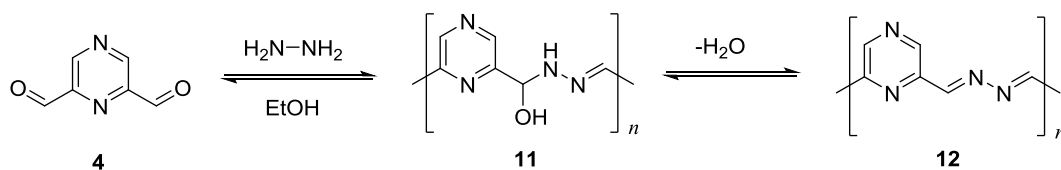
Obr. 7: Možná stabilizace hemaminalu u látky **9**.



4.3 Syntéza iminových dynamerů s pyrazinovými jednotkami

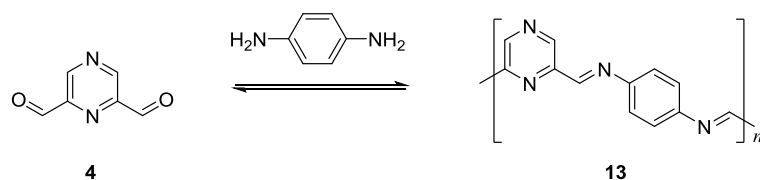
Dynamer **12** měl být připraven kondenzací dikarbaldehydu **4** a hydrazinu (1M roztok v THF) (viz Schéma 19). Do půl hodiny se ale stabilizovala hemiaminalová forma **11**, podobně jako u již zmíněné přípravy Schiffovy báze **7**. Reakce byla zkoušena v prostředí ethanolu, THF nebo methanolu. Nejochotněji produkt vznikl v ethanolu, potom v THF a v methanolu byl výtěžek nejmenší. Hemiaminalový dynamer na vzduchu také pomalu eliminuje vodu a přechází do iminového uspořádání. Produkt **12** byl získán stáním hemiaminalu **11** na vzduchu po delší dobu nebo v exsikátoru (asi po 10 dnech), nebo také vysrážením z roztoku, kdy byl hemiaminal **11** rozpuštěn v DMSO – v koncentrovaném roztoku se po 2-7 dnech vytvořil žlutohnědý nerozpustný gel, který byl dále zfiltrován a promyt malým množstvím ethanolu (děj je urychlen uložením do lednice, kde DMSO ztuhne). Ve velmi zředěném roztoku (0,5M) hemiaminal **11** po jednom dni viditelně degradoval a vytvořily se žlutohnědé chuchvalce dynameru **12**, které se usazovaly na dně nádobky.

Schéma 19: Příprava dynameru 12



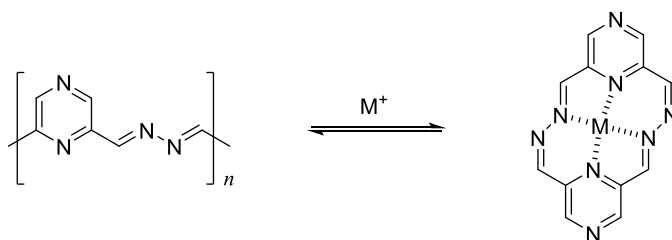
Dynamer **13** byl připraven kondenzací dikarbaldehydu **4** s 1,4-benzendiaminem v absolutním ethanolu (viz Schéma 20). Produkt se vysrážel z roztoku jako oranžovohnědá amorfni sraženina.

Schéma 20: Příprava dynameru 13.



Dále je naplánováno ověření dynamiky dynamerů experimenty s ionty kovů, jako jsou např. Sc^{3+} , Fe^{2+} a Zn^{2+} , které by měly v přítomnosti dynamerů iniciovat jejich přeskupení a případně s nimi vytvořit makrocycly (viz Schéma 22)

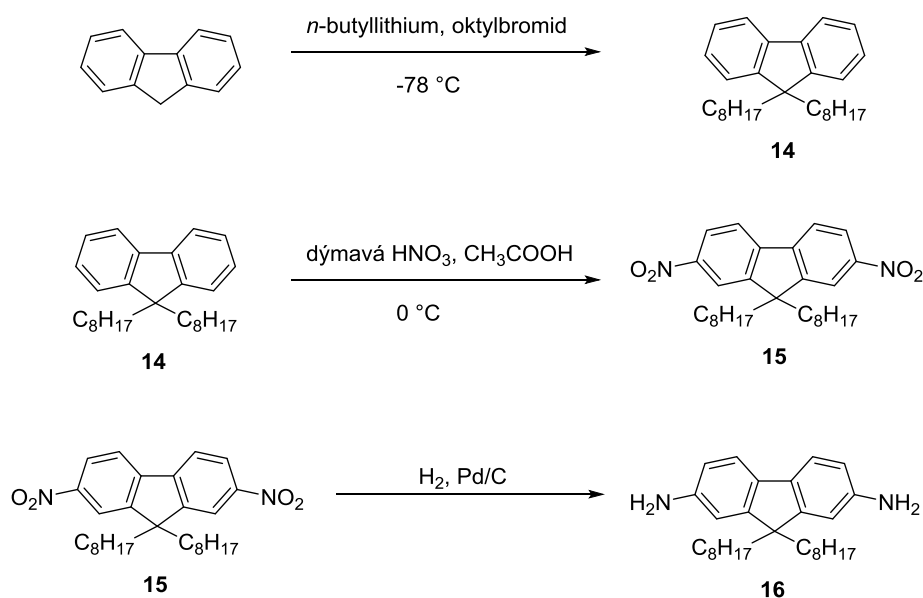
Schéma 21: Tvorba makrocycly s kovem.



4.4 Syntéza fluorenového stavebního bloku

Další syntézou byla tříkroková syntéza 2,7-diamino-9,9-dioctyl-9H-fluorenu (**16**). Tato syntéza však nebyla prozatím dokončena. Prvním krokem syntézy je příprava 9,9-dioctylfluorenu (**14**), která spočívá v bazicky katalyzované (*n*-butyllithium) alkylaci fluorenu oktylbromidem. (viz Schéma 21). Podle ^1H NMR spektra vznikla nejprve směs 9,9-dioctylfluorenu (**14**) a 9-monooctylfluorenu v poměru 3:1. Reakce byla tedy provedena ještě jednou se směsí disubstituovaného fluorenu **14** a monosubstituovaného fluorenu. Tentokrát vznikl už samotný dioctylfluoren **14**. Dalším krokem byla nitrace produktu **14** pomocí směsi dýmavé kyseliny dusičné a kyseliny octové při $0\text{ }^\circ\text{C}$ (viz Schéma 21) dle literatury⁵². Reakcí byl získán produkt **15** jako žlutý prášek. Poslední krok syntézy – redukce produktu **15** na 2,7-diamino-9,9-dioctyl-9H-fluoren (**16**) – zatím nebyl uskutečněn, protože vzniklý diamin by nebyl příliš stabilní a musel by se ihned použít do další reakce. Po připravení bude využit pro tvorbu dalších dynamerů kondenzací s dikarbaldehydy.

Schéma 22: Příprava látky **14**, **15** a **16**.



4.5 Dynamické experimenty

4.5.1 NMR experimenty

DOSY NMR

Díky své neinvazivnosti představuje DOSY NMR vhodnou metodu pro analýzu DCL⁴⁸. Umožňuje měření difuzního koeficientu jednotlivých molekul ve směsi, kde pro polymer platí Stokes-Einsteinův vztah:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H}.$$

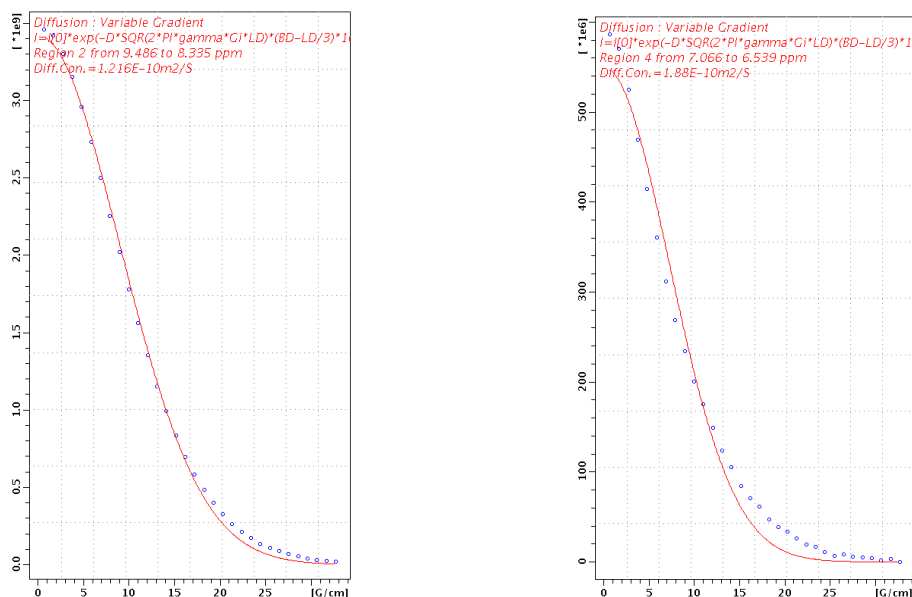
D je difuzní koeficient, η je viskozita prostředí a r_h je hydrodynamický poloměr, který souvisí s molekulovou hmotností, dá se z něj tedy přibližně odhadnout. DOSY NMR také poskytuje dvourozměrné mapy, kdy jedna osa odpovídá chemickým posunům a druhá osa odpovídá difuznímu koeficientu. Tato metoda je tedy velmi užitečným nástrojem pro analýzu supramolekulárních látek i dynamických směsí.

NMR měřením dynameru **11** v DMSO bylo potvrzeno, že se jedná o předpokládaný hemiaminal. V ¹H NMR spektru byla viditelná přítomnost NH a OH skupin, ale také CHO a NH₂ skupin, což může znamenat, že se v roztoku vyskytují výchozí látky nebo se může jednat o koncové skupiny polymeru. Ze spektra se daly vyčíst také signály vodíků, které byly poblíž iminové vazby.

Ze selektivních ROE experimentů s hemiaminalem **11** připraveným v THF bylo zjištěno, že existuje výměna vodíků vody s OH a NH skupinami. Ve spektrech byl zřetelný také kontakt přes prostor (záporný signál u 6 ppm), z čehož vyplývá, že do struktury je poblíž OH skupin nějakým způsobem zakomplexována voda. U hemiaminalu **11**, který byl připraven v roztoku methanolu, na základě ROE experimentů nedochází k tak silné výměně OH vodíků s vodou a není vidět žádný prostorový kontakt polymeru s vodou (na signál u 6 ppm). Při změně teploty na 40 °C nebyly pozorovány změny ve spektrech.

Dále byly s hemiaminalem **11** (připraveném v THF) provedeny difuzní experimenty. Dikarbaldehyd **4** byl použit pro kalibraci. Nekorigovaný koeficient (zbavený vlivu experimentálního nastavení) látky **4** měl hodnotu $7,22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a pro DMSO měl hodnotu $9,90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (16 kroků gradientu, difuzní čas 300 ms). Dynamer **11** byl naměřen s 32 kroky gradientu a difuzním časem 800 ms. DMSO vycházelo $9,71 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Fit závislosti pro polymer byl dostačující pro odhad průměrného difuzního koeficientu s hodnotou $1,30 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Fit pro OH skupiny byl velmi nepřesný, protože závislost měla jasně rychlejší a pomalejší komponentu díky protonové výměně s vodou (viz Obr. 8).

Obr. 8: Fit pro aromatickou oblast (kolem 8.5-9.5 ppm) vlevo a pro oblast OH skupin (asi 6.5-7.0 ppm) vpravo.



Odhad počtu jednotek byl nakonec stanoven na přibližně 170 jednotek dikarbaldehydu **4**. Difuzní experimenty byly provedeny také pro hemiaminal **11** připravený z methanolu. V difuzích však nebyl žádný podstatný rozdíl.

Nakonec byla změřena spektra různě starých vzorků, ve kterých bylo vidět postupné vymizení signálu OH skupin. Bylo tedy potvrzeno, že hemiaminal **11** přechází na iminovou formu dynameru **12**.

Pro dynamer **13** bylo difuzní měření a výpočet provedeny stejným způsobem. Difuzní koeficient byl stanoven s hodnotou $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a odhad počtu jednotek vyšel přibližně na 283 jednotek dikarbaldehydu **4**. ^1H NMR spektra nevyšla příliš dobře. Přiřazení některých posunů v experimentální části nemusí být příliš přesná.

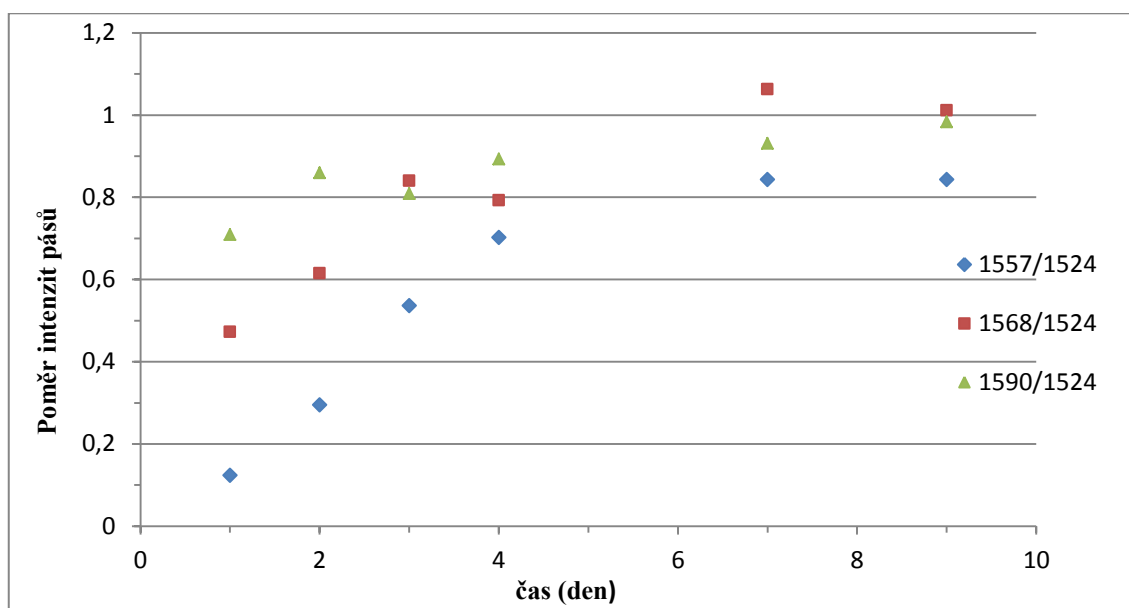
Dále jsou plánována také měření dynameru **12** v pevném stavu pomocí solid-state NMR, jelikož je nerozpustný.

4.5.2 Infračervená a Ramanova spektroskopie (IČ a RS)

Obě metody umožňují studovat vibrační a rotační pohyby molekul⁴⁹ a jsou k sobě do určité míry komplementární. IČ a RS jsou vhodné pro identifikaci látek, určování složení a jejich struktury. Používají se při identifikaci a studiu řady vlastností nízkomolekulárních látek i polymerů.

S hemiaminalovým polymerem **11** bylo provedeno měření „stárnutí“ (přechod na iminovou formu) pomocí RS. Po dobu 9 dní byl polymer několikrát proměřen a byly pozorovány změny ve spektrech. Mezi měřeními bylo sklíčko s rozetřeným polymerem skladováno v exsikátoru. K dispozici byl také vzorek starý čtyři měsíce, který představoval už „čistou“ Schiffovu bázi. Nakonec byla získaná data zpracována pomocí dekonvoluce širokého pásu valenčních vibrací u $1540\text{--}1620 \text{ cm}^{-1}$, který se skládá ze tří dílčích pásů, jejichž intenzity se mění při přeměně hemiaminalu **11** na Schiffovu bázi **12**. Jako referentní pás byl zvolen pás valenčních vibrací u 1524 cm^{-1} , jehož intenzita se během stárnutí neměnila. Časové závislosti relativních intenzit dílčích pásů jsou uvedeny v Obr. 9. Z obrázku je zřejmý nepatrný růst intenzity pásu u 1590 cm^{-1} , avšak jasný růst intenzit pásů u 1557 a 1568 cm^{-1} s rostoucí dobou stárnutí původně hemiaminalového polymeru **11**.

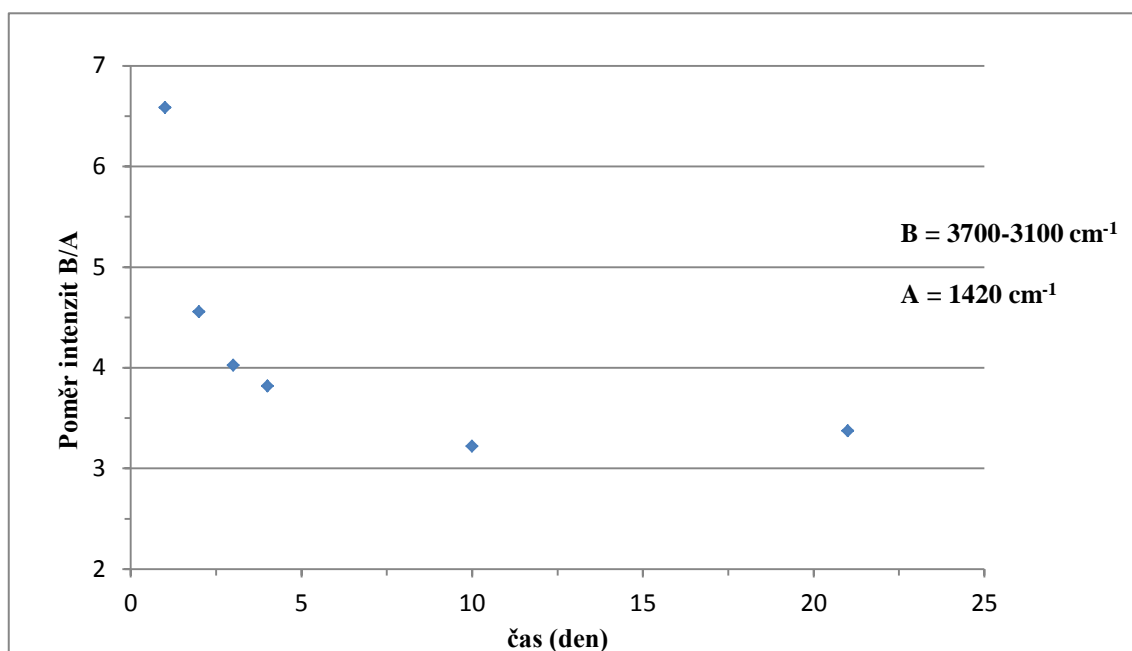
Obr. 9: Časové závislosti relativních intenzit dílčích pásů.



Bylo také změřeno Ramanovo spektrum dynameru **12** získaného vytvořením nerozpustného gelu v roztoku DMSO. Spektrum bylo téměř shodné se spektrem Schiffovy báze vzniklé stáním pevného vzorku na vzduchu.

Podobný experiment byl proveden také na IČ spektrometru. Vzorek byl rozetřen na „brusný papír“ (papír s karbidem křemíku, SI-CARB), kde byl ponechán „zrát“ na vzduchu a průběžně se proměřoval. Získaná data byla zpracována podobným způsobem jako v předchozím případě, jen se použil poměr měnicího se pásu $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ (O-H valenčních vibrací) vůči pásu kolem 1420 cm^{-1} , u kterého nebyly v průběhu měření pozorovány zásadní změny. (viz Obr. 10). Ve spektrech byl opět viditelný pokles některých pásů, převážně pásu O-H valenčních vibrací a O-H deformačních vibrací.

Obr. 10: Časové závislosti relativních intenzit dílčích pásů získaná z IČ spekter.



Bylo provedeno také RS a IČ měření s konjugovanou Schiffovou bází **13** a podle očekávání se naměřená spektra v časovém odstupu nijak nezměnila. Dynamer **13** je tedy na vzduchu poměrně stabilní.

5. Experimentální část

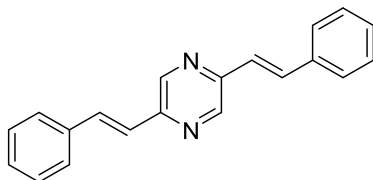
5.1 Měření

NMR spektra byla měřena spektrometry Varian^{UNITY} INOVA 400, VNMRS 300 a Bruker AVANCE-III 600 MHz. Spektra byla referencována na tetramethylsilan (TMS) nebo na zbytkový signál deuteriovaného rozpouštědla, které bylo použito. Hmotnostní spektra byla měřena pomocí LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) na Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR, v. v. i. Infračervená spektra byla měřena metodou DRIFT s KBr nebo na papíru s karbidem křemíku (400 GRIT SI-CARB PAPER) na spektrometru Nicolet Avatar 370 FT-IR. Ramanova spektra byla měřena na přístroji DXR Raman microscope (Thermo Scientific) v pevném stavu, s použitím excitací 532, 633 a 780 nm (s intenzitou laseru okolo 1 mW). UV/vis spektra byla naměřena na Shimadzu UV-2401 v křemenných kyvetách. Na rentgenostrukturní analýzu byl použit difraktometr Nonius Kappa CCD s plošným detektorem Bruker ApexII a chladičím zařízením Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems) při teplotě 150 K. Záření MoK α bylo monochromatizované grafitovým monochromátorem s vlnovou délkou $\lambda = 0.71073$ Å. Data se zpracovávala pomocí souboru programů ApexII a SAINT.

Jako stacionární fáze ke kolonové kapalinové chromatografii byl použit silikagel (Merck, 0.040-0.063 mm). Tenkovrstvá chromatografie (TLC) byla prováděna na fóliích Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Látky na TLC byly detegovány pod UV-lampou (254 a 365 nm). Všechny látky byly použity tak, jak byly zakoupeny, pokud není uvedeno jinak. Některá rozpouštědla byla před reakcemi destilována pomocí běžných postupů. Deuteriovaná rozpouštědla byla použita tak, jak byla získána od dodavatele (Armar Chemicals). K odpařování rozpouštědel byla využívána rotační vakuová odparka Büchi s tlakovou regulací.

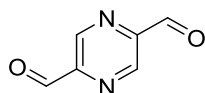
5.2 Syntézy

2,5-Distyrylpyrazin (1)



Směs 2,5-dimethylpyrazinu (3,03 ml; 27,8 mmol), benzaldehydu (12,4 ml; 122 mmol) a anhydridu kyseliny benzoové (15 g; 66 mmol) byla refluxována po dobu 16 hodin. Poté byla ochlazená na laboratorní teplotu, pevný podíl zfiltrován a promyt ethanolem. Bylo získáno 3,62 g (46 %) produktu **1** ve formě žluté krystalické látky. $^1\text{H NMR}$ (299.94 MHz, CDCl_3): δ = 8.61 (s, 2H, pz), 7.75 (d, J = 16.1 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.43-7.31 (m, 6H), 7.19 (d, J = 16.1 Hz, 2H) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře³⁹.

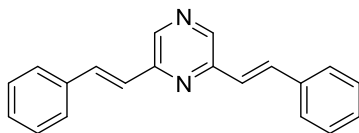
Pyrazin-2,5-dikarbaldehyd (2)



K suspenzi 2,5-distyrylpyrazinu (**1**) (1,4 g; 5,0 mmol) a NaIO_4 (10 g; 47 mmol) v THF/ H_2O (100 ml; 2:1) byl přidán roztok OsO_4 (10 mg v 1 ml THF/ H_2O 2:1). Reakční směs byla ponechána za míchání pod argonovou atmosférou po dobu 72 hodin při laboratorní teplotě. Po odfiltrování pevného podílu a promytí směsí THF/ H_2O (180 ml; 2:1) bylo z filtrátu oddestilováno THF za sníženého tlaku (destilát jímán do baňky ochlazené suchým ledem, před olejovou pumpou zapojen vymrazovací prst). Zbylá vodná fáze byla extrahována diethyletherem (3 x 60 ml) pro odstranění benzaldehydu, chloroformem (4x30 ml) a ethylacetátem (1 x 50 ml). Chloroformová fáze byla vysušena bezvodým MgSO_4 a chloroform byl odpařen na RVO. Dále byl odparek čištěn kolonovou chromatografií (silikagel; mobilní fáze CH_2Cl_2). Bylo získáno 70 mg (11 %) pyrazin-2,5-dikarbaldehydu (**2**) ve formě nahnědlého prášku. $^1\text{H NMR}$ (299.94 MHz,

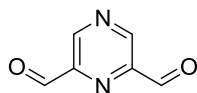
CDCl_3): $\delta = 10.24$ (s, 2H, CHO), 9.31 (s, 2H, pz) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře³⁹.

2,6-Distyrylpyrazin (3)



Směs 2,6-dimethylpyrazinu (7 g; 65 mmol), benzaldehydu (100 ml) a suchého ZnCl_2 (9,33 g; 68 mmol; sušen SOCl_2 podle literatury⁴³) byla refluxována 20 hodin při 155 °C. Po ochlazení bylo přidáno 100 ml ethanolu a refluxováno po dobu 30 min. Po vychladnutí byl vysrážený produkt odfiltrován a promyt ethanolom (100 ml). Bylo získáno 12,01 g (65 %) produktu **3** ve formě žluté krystalické látky. ^1H NMR (299.94 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.66$ (s, 2H, pz), 7.96 (d, $J = 16$ Hz, 2H), 7.67-7.64 (m, 4H), 7.47-7.39 (m, 6H), 7.25 (d, $J = 16$ Hz, 2H) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře³⁹.

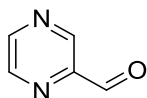
Pyrazin-2,6-dikarbaldehyd (4)



K suspenzi 2,6-distyrylpyrazinu (**3**) (4 g; 14 mmol) a NaIO_4 (18 g; 84 mmol) v THF/ H_2O (260 ml; 2:1) byl přidán roztok OsO_4 (10 mg v 1 ml THF/ H_2O 2:1). Reakční směs byla ponechána za míchání pod argonovou atmosférou po dobu 48 hodin při laboratorní teplotě. Po odfiltrování pevného podílu a promytí směsí THF/ H_2O (180 ml; 2:1) bylo z filtrátu oddestilováno THF za sníženého tlaku (destilát jímán do baňky ochlazené suchým ledem, před olejovou pumpou zapojen vymrazovací prst). Zbylá vodná fáze byla extrahována diethyletherem (3 x 120 ml) pro odstranění benzaldehydu a následně chloroformem (10 x 60 ml). Chloroformová fáze byla vysušena bezvodým MgSO_4 a chloroform byl odpařen na RVO. Dále byl odparek čištěn kolonovou chromatografií (silikagel; mobilní fáze CH_2Cl_2). Bylo získáno 0,79 g (42 %) produktu **4** ve formě nahnědlého prášku. ^1H NMR (299,94 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.249$ (s, 2H,

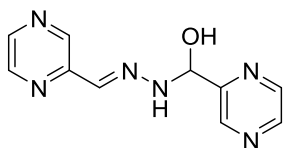
CHO), 9.376 (s, 2H, pz) ppm. UV/Vis (DMSO, $1 \cdot 10^{-4}$ M): $\lambda = 279,0$ nm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře³⁹.

Pyrazin-2-karbaldehyd (5)



K roztoku methyl pyrazin-2-karboxylátu (0,94 g; 6,81 mmol) v THF (20 ml) byl v průběhu 1 hodiny při -78 °C za stálého míchání přikapán roztok LiAlH_4 v diethyletheru (2M, 3 ml, 6 mmol) a směs byla ponechána reagovat při téže teplotě po dobu 1 hodiny. Reakce byla zastavena pomalým přikapáním kyseliny octové (0,98 ml; 17 mmol) a THF bylo odpařeno na RVO. Odparek byl rozpuštěn v HCl (2,5M; 7,5 ml) a extrahován chloroformem (4 x 8 ml). Organická fáze byla protřepána nasyceným roztokem NaHCO_3 (10 ml) a vysušena bezvodým MgSO_4 . Po filtraci bylo rozpouštědlo odpařeno na RVO. Dále byl surový produkt čištěn kolonovou chromatografií (silikagel; mobilní fáze hexan/ethyl-acetát 1:1). Bylo získáno 30 mg (4 %) produktu **5** ve formě žluté olejovité látky. ^1H NMR (299.94 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.12$ (s, 1H), 9.33 (d, 1H), 8.78 (d, 1H), 8.73 (t, 1H) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře⁴⁴.

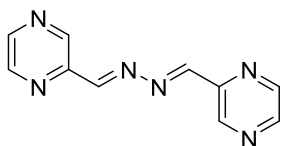
Pyrazin-2-yl(2-(pyrazin-2-ylmetylen)hydrazinyl)methanol (6)



Směs pyrazin-2-karbaldehydu (**5**) (60 mg; 0,56 mmol) v THF a roztoku hydrazinu (1M v THF; 0,28 ml; 0,28 mmol) byla míchána za laboratorní teploty po dobu 17 hodin. Po zfiltrování bylo získáno 10,6 mg (16 %) produktu **6** ve formě bílého prášku. ^1H NMR (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 8.92$ (d, $J = 1.26$ Hz, 1H, pz), 8.89 (d, $J = 1.08$ Hz, 1H, pz), 8.85 (d, $J = 7.08$, 1H, NH), 8.63 (t, $J = 5.88, 2.52$ Hz, 2H, pz), 8.50 (dd, $J = 2.46, 2.34$ Hz, 1H, pz), 8.43 (d, $J = 2.58$ Hz, 1H, pz), 7.81 (s, 1H, CH=N), 6.65

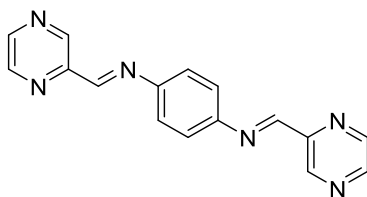
(d, $J = 5.28$ Hz, 1H, OH), 5.99 (dd, $J = 6.96, 6.96$ Hz, 1H, CH-N) ppm. **^{13}C NMR** (150,92 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 154.83$ (s, pz), 150.38 (s, pz), 144.14 (s, pzH), 143.81 (s, pzH), 143.20 (s, pzH), 142.28 (s, pzH), 140.77 (s, pzH), 134.55 (s, C=N), 82.50 (s, C-N) ppm. **HRMS** (ESI): vypočteno pro $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_6\text{Na} = 253,08083$, naměřeno 253,08093. **IČ**: 3195, 3147 (O-H valenční vibrace) si; 3013 (C-H pz) ni; 2977 (C-H) ni; 1559 (pz) si; 1132 (OH deformační vibrace) vi cm^{-1} . **RS**: 1563-1499 (C-C, C=N valenční vibrace) vi; 1289-1239 (C-O, C=N rovinné deformace) ni; 1021 (arom. deformační vibrace) si cm^{-1} .

1,2-bis(pyrazin-2-ylmetylen)hydrazin (7)



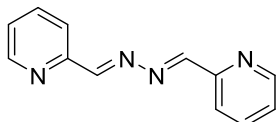
Směs pyrazin-2-karbaldehydu (**5**) (60 mg; 0,56 mmol) v THF a roztoku hydrazinu (1M v THF; 0,28 ml; 0,28 mmol) byla míchána za laboratorní teploty po dobu 72 hodin. Po zfiltrování bylo získáno 33,3 mg (28 %) produktu **7** ve formě nahnědlé krystalické látky. **^1H NMR** (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 9.28$ (d, $J = 1.26$ Hz, 2H, pz), 8.81 (t, $J = 2.34; 1.56$ Hz, 2H, pz), 8.78 (d, $J = 2.46$ Hz, 2H, pz), 8.63 (s, 2H, CH=N) ppm. **^{13}C NMR** (150,92 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 158.96 (s, C=N), 147.43 (s, pz), 146.22 (s, pzH), 144.94 (s, pzH), 143.57 (s, pzH) ppm. **HRMS** (ESI): vypočteno pro $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6\text{Na} = 235,07026$; naměřeno 235,07027. **IČ**: 3013 (C-H pz); 2950 (C-H) ni; 1476 (pz) si cm^{-1} . **RS**: 1561 (C-C, C=N valenční vibrace) vi; 1003 (arom. deformační vibrace) si cm^{-1} .

***N,N'*-(1,4-fenylen)bis(1-(pyrazin-2-yl)methanimin) (8)**



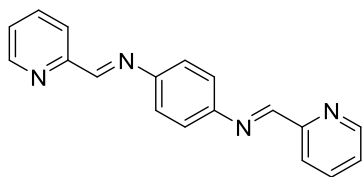
Směs pyrazin-2-karbaldehydu (**5**) (66 mg; 0,6 mmol) v THF a 1,4-diaminobenzenu (33 mg; 0,3 mmol) byla míchána za laboratorní teploty po dobu 16 hodin. Po zfiltrování bylo získáno 47,7 mg (54 %) produktu **8** ve formě žlutého prášku. **¹H NMR** (600 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 9.32 (s, 2H, pz), 8.79 (d, J = 1.44 Hz, 2H, pz), 8.76 (d, J = 1.44 Hz, 2H, pz), 8.74 (s, 2H, CH=N), 7.51 (s, 4H, benzen) ppm. **¹³C NMR** (150,92 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 158.76 (s, C=N), 149.07 (s, pz), 148.93 (s, benzen), 146.04 (s, pzH), 144.69 (s, pzH), 143.27 (s, pzH), 122.62 (s, benzenH) ppm. **HRMS** (ESI): vypočteno pro C₁₆H₁₃N₆ = 289,11967; naměřeno 289,11962. **IČ**: 3010 (C-H pz) ni; 2899 (C-H) ni; 1497 (pz) si cm⁻¹. **RS**: 1632-1523 (C-C, C=N valenční vibrace) vi; 1014 (arom. deformační vibrace) ni cm⁻¹.

1,2-bis(pyridin-2-ylmetylen)hydrazin (9)



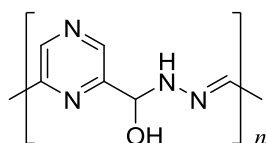
Roztok pyridin-2-karbaldehydu (1,9 ml; 20 mmol) v methanolu (do celkového objemu 20 ml) a roztok hydrazin hydrátu (0,5 ml; 10 mmol) v methanolu (do celkového objemu 10 ml) byly míchány za laboratorní teploty po dobu 30 minut. Po zfiltrování bylo získáno 226,6 mg (11 %) produktu **9** ve formě žlutého prášku. **¹H NMR** (299.94 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 8.71 (d, J = 3.0 Hz, 2H, py), 8.56 (s, 2H, CH=N), 8.12 (d, J = 6.0 Hz, 2H, py), 7.96 (t, J = 9.0; 6.0 Hz, 2H, py), 7.54 (t, J = 6.0; 9.0 Hz, 2H, py) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře⁵⁰.

***N,N'*-(1,4-phenylen)bis(1-(pyridin-2-yl)methanimin) (10)**



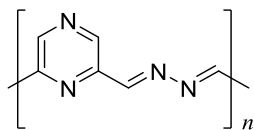
Směs pyridin-2-karbaldehydu (0,5 ml; 5,26 mmol) v methanolu a 1,4-diaminobenzenu (0,284 g; 2,62 mmol) byla míchána za laboratorní teploty po dobu 30 minut. Poté byla směs 15 minut refluxována a částečně odpařena, kdy došlo k vysrážení pevné látky. Po zfiltrování bylo získáno 547,4 mg (73 %) produktu **10** ve formě nahnědlé krystalické látky. ¹H NMR (299.94 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 8.72 (d, 2H, py), 8.66 (s, 2H, C=N), 8.16 (d, 2H, py), 7.97 (t, 2H, py), 7.53 (t, 2H, py), 7.45 (s, 4H, benzen) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře⁴⁷.

poly[(pyrazin-2,6-diyl)hydroxymethyleniminonitrilomethanylyliden] (11)



Směs pyrazin-2,6-dikarbaldehydu (**4**) (105 mg; 0,78 mmol) v ethanolu a roztoku hydrazinu (1M v THF; 0,78 ml; 0,78 mmol) byla míchána za laboratorní teploty po dobu 1 hodiny. Po zfiltrování bylo získáno 102 mg (88 %) produktu **11** ve formě našedlého prášku. ¹H NMR (600 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 10.10, 10.04 (CHO), 9.25-8.60 (pz, NH), 7.88-7.65 (CH=N, NH₂), 6.89-6.62 (OH), 6.08-5.96 (CH-N) ppm. IČ: 3360, 3240 (O-H valenční vibrace) si; 2930 (C-H) ni; 1591, 1518 (pz) vi; 1118-1116 (O-H deformační vibrace) vi cm⁻¹. RS: 1571,1525 (C-C, C=N valenční vibrace) vi; 1271 (C-O, C=N rovinné deformace) si; 1013 (Arom. deformační vibrace) vi cm⁻¹. UV/Vis (DMSO, 1·10⁻⁴ M): λ = 322,0 nm.

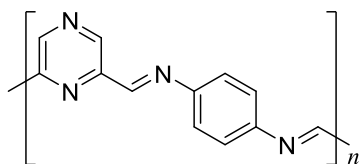
Poly[(pyrazin-2,6-diyl)methanylylidendiazendiyldimethanylyliden] (12)



1) Dynamer **11** byl ponechán v roztoku DMSO. Po 2-7 dnech se vytvořil žlutohnědý nerozpustný gel, který byl poté zfiltrován, promyt ethanolem a vysušen pod vakuem.

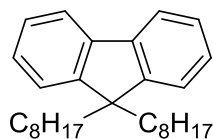
2) Dynamer **11** byl ponechán v pevném stavu na vzduchu nebo v exsikátoru. Po 10 dnech se látka stabilizovala v iminové formě dynameru **12**. **IČ:** 3056 (C-H arom.); 2990 (C-H) ni; 1575, 1524 (pz) si cm^{-1} . **RS:** 1586-1524 (C-C, C=N valenční vibrace) vi; 1260 (C-O, C=N rovinné deformace) ni; 1002 (arom. deformační vibrace) si cm^{-1} . **UV/Vis** (DMSO, $1 \cdot 10^{-4}$ M): $\lambda = 265.0$ nm

poly[(pyrazin-2,6-dikarbaldehyd)-*alt*-1,4-diaminobenzen] (13)



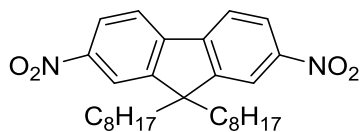
Směs pyrazin-2,6-dikarbaldehydu (**4**) (75,5 mg; 0,56 mmol) v ethanolu (asi 3 ml) a 1,4-diaminobenzenu (60,03 mg, 0,56 mmol) v ethanolu (asi 3 ml) byla míchána za laboratorní teploty po dobu 1 hodiny. Po zfiltrování bylo získáno 90 mg (72 %) produktu **13** ve formě oranžovohnědého prášku. **^1H NMR** (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = 10.12$ (CHO), 9.47-8.70 (pz, CH=N), 7.56 (benzen), 7.31, 6.97, 6.64, 5.54 ppm. **IČ:** 3336, 3222 (O-H valenční vibrace) ni; 3055-3031 (C-H arom.) ni; 1589, 1521, 1509 (pz) vi; 1093 (O-H deformační vibrace) ni cm^{-1} . **RS:** 1626-1522 (C-C, C=N valenční vibrace) vi; 1274 (C-O, C=N rovinné deformace) ni; 1012 (arom. deformační vibrace) si cm^{-1} .

9,9-Dioktylfluoren (14)



K suspenzi fluorenu (5,0 g; 30,8 mmol) v THF (72,3 ml), ochlazené na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, byl během 30 minut přikapán roztok *n*-butyllithia (40,4 ml; 64,7 mmol). Směs byla míchána po dobu 45 minut a následně byl během 30 minut přikapán oktylbromid (12 ml; 69 mmol) v THF (15 ml). Baňka byla ponechána za míchání přes noc při laboratorní teplotě. Dále byla směs nalita do vody a extrahována diethyletherem (2 x 50 ml). Organická fáze byla protřepána nasyceným roztokem NaCl a sušena MgSO_4 . Poté byla směs odpařena na RVO a oktylbromid byl oddestilován za sníženého tlaku. Bylo získáno 10,18 g směsi dioktylfluorenu **14** a monooktylfluorenu (3:1, dle NMR). Do této směsi dioktylfluorenu **14** a monooktylfluorenu v THF (72 ml) byl během 10 minut přikapán roztok *n*-butyllithia (10,11 ml). Směs byla míchána po dobu 45 minut a následně byl během 5 minut přikapán oktylbromid (3 ml) v THF (4 ml). Reakční směs byla ponechána za míchání přes noc při laboratorní teplotě. Dále byla směs nalita do vody a extrahována diethyletherem (2 x 30 ml). Organická fáze byla protřepána nasyceným roztokem NaCl a sušena MgSO_4 . Poté byla směs odpařena na RVO a oktylbromid byl oddestilován za sníženého tlaku. Dále byl odparek čištěn kolonovou chromatografií (silikagel; mobilní fáze hexan). Bylo získáno 9,14 g (78 %) produktu **14** ve formě bezbarvé olejovité látky. $^1\text{H NMR}$ (399,95 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (dd, 2H), 7.42 (m, 6H), 2.12 (m, 4H), 1.35-1.24 (m, 20H), 0.96 (t, 6H), 0.79 (m, 4H) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře⁵¹.

2,7-Dinitro-9,9-dioktyl-9H-fluoren (15)



Do směsi ledové kyseliny octové (50 ml) a 9,9-dioktylfluorenu (**14**) (9,14 g; 23,4 mmol) ochlazené na 0 °C byla během 45 minut přikapána dýmavá kyselina dusičná (50 ml). Reakční směs byla pomalu během 2 hodin zahřata na 55 °C a ponechána za míchání pomocí mechanického míchadla při laboratorní teplotě po dobu 16 hodin, kdy se ve směsi vytvořila oranžová amorfni sraženina. Reakce byla ukončena nalitím do ledové vody (400 ml) a směs byla dále míchána po dobu 1 hodiny. Voda byla od pevné složky dekantována, poté byl produkt promyt vodou (3 x 10 ml) a voda byla opět dekantována. Dále byla pevná složka rozpuštěna v chloroformu (120 ml) a roztok byl promýván (voda, 1 x 60 ml; nasycený roztok NaCl, 1 x 60 ml; voda, 1 x 60 ml). Organická fáze byla poté sušena bezvodým MgSO₄, zfiltrována a odpařena na RVO. Odpařením vznikla oranžová viskózní látka, která byla rozpuštěna v hexanu (60 ml). Roztok byl dále ochlazen ponořením baňky do chladicí lázně (suchý led/acetón), kdy se z roztoku vysrážela žlutá sraženina, která byla zfiltrována v ochlazené aparatuře a promyta studeným hexanem (20 ml). Po vysušení pod vakuem bylo získáno 6,14 g (55 %) produktu **15** ve formě žlutého prášku. ¹H NMR (299.94 MHz, CDCl₃): δ = 8.46-8.25 (m, 4H), 7.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 2.18-2.07 (m, 4H), 1.25-1.04 (m, 20H), 0.83-0.78 (t, 6H), 0.61-0.48 (m, 4H) ppm. Naměřené NMR spektrum odpovídá literatuře⁵².

6. Závěr

1. Byly připraveny mono- a dikarbaldehydy pyrazinu jako výchozí látky pro přípravu hemiaminalových a iminových dynamerů.
2. Byly prostudovány modelové reakce monoaldehydů pyrazinu a pyridinu s hydrazinem a 1,4-diaminobenzenem. Při reakci pyrazin-2-karbaldehydu s hydrazinem byla zjištěna stabilizace hemiaminalového meziproduktu intramolekulární vodíkovou vazbou OH-N na sousední dusík hydrazinové jednotky. Pyrazinové iminy ještě nebyly v literatuře popsány, na rozdíl od jejich pyridinových analogů.
3. Byly připraveny nové dynamery iminového typu z dikarbaldehydů pyrazinu s hydrazinem a 1,4-diaminobenzenem. Při přípravě dynameru z hydrazinu a pyrazin-2,6-dikarbaldehydu byla rovněž pozorována stabilizace hemiaminalového meziproduktu vodíkovými vazbami. Prakticky bezbarvý hemiaminalový polymer (meziprodukt), který je dobře rozpustný, se během týdne při uchovávání v exsikátoru mění na nerozpustný žlutý konjugovaný polymer polyiminového typu. Takové chování je vítané pro zpracování konjugovaných polymerů. Polyiminové dynamery by díky své dynamičnosti a poměrně velkému zastoupení elektronů ve své struktuře mohly mít uplatnění jako adaptivní a elektronově vodivé materiály.
4. Byl připravován 2,7-diamino-9,9-dioctylfluoren, který však zatím nebyl dokončen. Syntéza bude dokončena dle plánu a fluorenový stavební blok bude použit jako výchozí látka pro nové dynamery.
5. Dynamický charakter iminových polymerů bude také ověřován interakcí s kovovými ionty. Předpokládá se, že přidavkem kovu dynamer změní své uspořádání za vzniku makrocyclů. Touto problematikou se bude zabývat další výzkum.

7. Literatura

1. Otto, S.; Furlan, R. L. E.; Sanders, J. K. M.: Dynamic combinatorial chemistry. *Drug Discovery Today*. **7**, 117-125 (2002)
2. Brady, P.A.: Living macrolactonisation: thermodynamically-controlled cyclisation and interconversion of oligocholates. *Chem. Commun.* 319–320 (1996)
3. Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L., Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F.: Dynamic Covalent Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 898-952 (2002)
4. Corbett, P. T.; Leclaire, J.; Vial, L.; West, K. R.; Wietor, J.-L.; Sanders, J. K. M.; Otto, S.: Dynamic Combinatorial Chemistry. *Chem. Rev.* **106**, 3652-3711 (2006)
5. Barboiu, M: Constitutional Dynamic Chemistry. *Springer*.(2012)
6. Cardullo, F.; Calama, M. Crego; Snellink-Ruel, B. H. M.; Weidmann, J. -L.; Bielejewska, A.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N.; Fokkens, R.; Nibbering, N. M. M.: Covalent capture of dynamic hydrogen-bonded assemblies. *Chem. Commun.* **5**, 367-368 (2000)
7. Lehn, J.-M.: Dynamic Combinatorial Chemistry and Virtual Combinatorial Libraries. *Chem. Eur. J.* **9**, 2455-2463 (1999)
8. Aricó, F.; Chang, T.; Cantrill, S. J.; Khan, S. I.; Stoddart, J. F.: Template-Directed Synthesis of Multiply Mechanically Interlocked Molecules Under Thermodynamic Control. *Chem. Eur. J.* **11**, 4655-4666 (2005)
9. Krämer, R.; Lehn, J.-M.; Marquis-Rigault, A.: Self-recognition in helicate self-assembly: Spontaneous formation of helical metal complexes from mixtures of ligands and metal ions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **90**, 5394-5398 (1993)
10. Godoy-Alcántar, C.; Yatsimirsky, A. K.; Lehn J.-M.: Structure-stability correlations for imine formation in aqueous solution. *J. Phys. Org. Chem.* **18**, 979-985 (2005)
11. Schiff, H. *Ann. Chem. Pharm.* **131**, 118-124 (1864-65)
12. Campbell, E. J.; Nguyen, S.T.: Unsymmetrical salen-type ligands: high yield synthesis of salen-type Schiff bases containing two different benzaldehyde moieties. *Tetrahedron Lett.* **42**, 1221-1225 (2001)
13. Daly, A. M.; Dalton, C. T.; Renahan, M. F.; Gilheany, D. G.: Unsymmetrical Salen Ligands: Synthesis and Use in Chromium Mediated Asymmetric Epoxidation. *Tetrahedron Lett.* **40**, 3617-3620 (1999)
14. Hwang, G. T.; Kim, B. H.: Bis-calix[4]arenes with imine linkages: synthesis and binding study of thiopheno bis-calix[4]arene with viologens. *Tetrahedron Lett.* **41**, 5917-5921 (2000)
15. Won, D.-H.; Lee, Ch.-H.: Thiophene-containing Schiff-base macrocycles: intermediate compounds between macroaromatics and azamacrocycles. *Tetrahedron Lett.* **42**, 1969-1972 (2001)
16. Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Stefano, S. D.: Fast transimination in organic solvents in the absence of proton and metal catalysts. A key

of imine metathesis catalyzed by primary amines under mild conditions. *Chem. Sci.* **4**, 2253-2261 (2013)

17. Huc, I.; Lehn, J.-M.: Virtual combinatorial libraries: Dynamic generation of molecular and supramolecular diversity by self-assembly. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **94**, 2106-2110 (1997)

18. Levrard, B.; Fieber, W.; Lehn, J.-M.; Herrmann, A.: Controlled Release of Volatile Aldehydes and Ketones from Dynamic Mixtures Generated by Reversible Hydrazone Formation. *Helv. Chim. Acta.* **90**, 2281-2314 (2007)

19. Buonora, P.; Olsen, J.-C.; Oh, T.: Recent developments in imino Diels-Alder reactions. *Tetrahedron.* **57**, 6099-6138 (2001)

20. Iwasawa, T.; Hooley, R. J.; Rebek, J. Jr.: Stabilization of Labile Carbonyl Addition Intermediates by a Synthetic Receptor. *Science.* **317**, 493-496 (2007)

21. Hooley, R. J.; Rebek, J. Jr: Chemistry and Catalyses in Functional Cavitands. *Chem. Biol.* **16**, 255-264 (2009)

22. You, L.; Berman, J. S.; Anslyn, E. V.: Dynamic multi-component covalent assembly for the reversible binding of secondary alcohols and chirality sensing. *Nat. Chem.* **3**, 943-948 (2011)

23. You, L.; Long, S. R.; Lynch, V. M.; Anslyn E. V.: Dynamic Multicomponent Hemiaminal Assembly. *Chem. Eur. J.* **17**, 11017-11023 (2011)

24. Mohr, G. J.: Tailoring the sensitivity and spectral properties of a chromoreactand for the detection of amines and alcohols. *Anal. Chim. Acta.* **508**, 233-237 (2004)

25. Reinert, S.; Mohr, G. J.: Chemosensor for the optical detection of aliphatic amines and diamines. *Chem. Commun.* 2272-2274 (2008)

26. Mohr, G. J.: Chromo- and Fluororeactands: Indicators for Detection of Neutral Analytes by Using Reversible Covalent-Bond Chemistry. *Chem. Eur. J.* **10**, 1082-1090 (2004)

27. Lehn, J.-M.: Dynamers: Dynamic Molecular and Supramolecular Polymers. *Aust. J. Chem.* **63**, 611-623 (2010)

28. Lehn, J.-M.: Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers. *Prog. Polym. Sci.* **30**, 814-831 (2005)

29. Lehn, J.-M.: From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 151-160 (2007)

30. Fujii, S.: Functional and Adaptive covalent dynamic polymers. *Thesis*. University of Strasbourg, Institute for Supramolecular Science and Engineering.

31. Maeda, T.; Otsuka, H. Takahara, A.: Dynamic covalent polymers: Reorganizable polymers with dynamic covalent bonds. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 581-604 (2009)

32. Ono, T.; Nobori, T.; Lehn, J.-M.: Dynamic polymer blends-component recombination between neat dynamic covalent polymers at room temperature. *Chem. Commun.* 1522-1524 (2005)

33. Ono, T.; Fujii, S.; Nobori, T.; Lehn, J.-M.: Soft-to-hard transformation of the mechanical properties of dynamic covalent polymers through component incorporation. *Chem. Commun.* 46-48 (2007)
34. Skene, W. G.; Lehn, J.-M.: Dynamers: Polyacylhydrazone reversible covalent polymers, component exchange, and constitutional diversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **101**, 8270-8275 (2004)
35. Ono, T.; Fujii, S.; Nobori, T.; Lehn, J.-M.: Optodynamers: expresion of color and fluorescence at the interface between two films of different dynamic polymers. *Chem. Commun.* 4360-4362 (2007)
36. Fukuda, K.; Shimoda, M.; Sukegawa, M.; Nobori, T.; Lehn, J.-M.: Doubly degradable dynamers: dynamic covalent polymer based on reversible imine connections and biodegradable polyester units. *Green Chem.* **14**, 2907-2911 (2012)
37. Giuseppone, N.; Fuks, G.; Lehn, J.-M.: Tunable fluorene-based dynamers through constitutional dynamic chemistry. *Chem. Eur. J.* **12**, 1723-1735 (2006)
38. Kolomiets, E.; Lehn, J.-M.: Double dynamers: molecular and supramolecular double dynamic polymers. *Chem. Commun.* 1519-1521 (2005)
39. Coufal, R.: Karbonylové deriváty pyrazinu – stavební bloky dynamických kombinatoriálních systémů. *Bakalářská práce*, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta (2012)
40. Franke, R.: Effect of 2,5-dimethylpyrazine on aldehydes. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38**, 3724-28 (1905)
41. Pappo, R.; Allen, D. S. Jr.; Lumieux, R. U.; Johnson, W. S.: Osmium Tetroxide-Catalyzed Periodate Oxidation of Olefinic Bonds. *J. Org. Chem.* **21**, 478-479 (1956)
42. Schumann, H.; He-Kuan, L.: 2,5-Dimethyl-3,6-bis[(2,6-diisopropylphenylimino)methyl] and 2,6-bis[(2,6-diisopropylphenylimino)methyl]pyrazine: Two new chelating ligands for transition metal complexes. *Z. Naturforsch.* **60b**, 22-24 (2005)
43. Pray, A. R.; Heitmiller, R. F.; Strycker, S.; Aftandilian, V. D.; Muniyappan, T.; Choudhury, D.; Tamres, M.: Anhydrous metal chlorides. *Inorg. Synth.* **28**, 321 (1990)
44. Ligiero, C. B. P.; Vinsentin, L. C.; Giacomini, R.; Filgueiras, C. A. L.; Miranda, P. M. L.: 2,3,5,6-Tetra(pyrazin-2-yl)pyrazine: a novel bis bidentate, bis tridentate chelator. *Tetrahedron Lett.* **50**, 4030-4032 (2009)
45. Karmakar, R.; Choudhury, Ch. R.; Batten, S. R.; Mitra, S.: Two new copper(II) complexes with the shortest (N-N) diazine based rigid ligand: Example of unusual tridentate coordination mode. *J. Mol. Struct.* **826**, 75-81 (2007)
46. Zhou, Q.; Liu, W.; Chang, L.; Chen, F.: Spectral Study of the interaction between 2-pyridinecarbaldehyde-p-phenyldihydrazone and ferric iron and its analytical application. *Spectrochim. Acta.* **92**, 78-83 (2012)
47. Marjani, K.; Asgarian, J.; Mousavi, M.; Amani, V.: Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of Zinc(II) and Mercury(II) Complexes of N-(Pyridin-2-ylmethylene)benzene-1,4-diamine. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, 1633-1637 (2009)

48. Giuseppone, N.; Schmitt, J.-L.; Allouche, L.; Lehn, J.-M.: DOSY NMR Experiments as a Tool for the Analysis of Constitutional and Motional Dynamic Processes: Implementation for the Driven Evolution of Dynamic Combinatorial Libraries of Helical Strands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2235-2239 (2008)
49. Baumruk, V.: Infačervená a Ramanova Spektroskopie – Co Nám Mohou Vibrace Říci o (Bio)molekulách. *Materials Structure*. **12**, 118-119 (2005)
50. Kennedy, A. R.; Brown, K. G.; Graham, D.; Kirkhouse, J. B.; Kittner, M.; Major, C.; McHugh, C. J.; Murdoch, P.; Smith, W. E.: Chromophore Containing Bipyridyl Ligands. Part 1: Supramolecular Solid-State Structure of Ag(I) Complexes. *New J. Chem.* **29**, 826-832 (2005)
51. Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M.: New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping. *Macromolecules*. **30**, 7686-7691 (1997)
52. Delozier, D. M.; Tigelaar, D. M.; Watson, K. A.; Smith, J. G. Jr.; Klein, D. J.; Lillehei, P. T.; Connell, J. W.: Investigation of Ionomers as Dispersants for Single Wall Carbon Nanotubes. *Polymer*. **46**, 2506-2521 (2005)

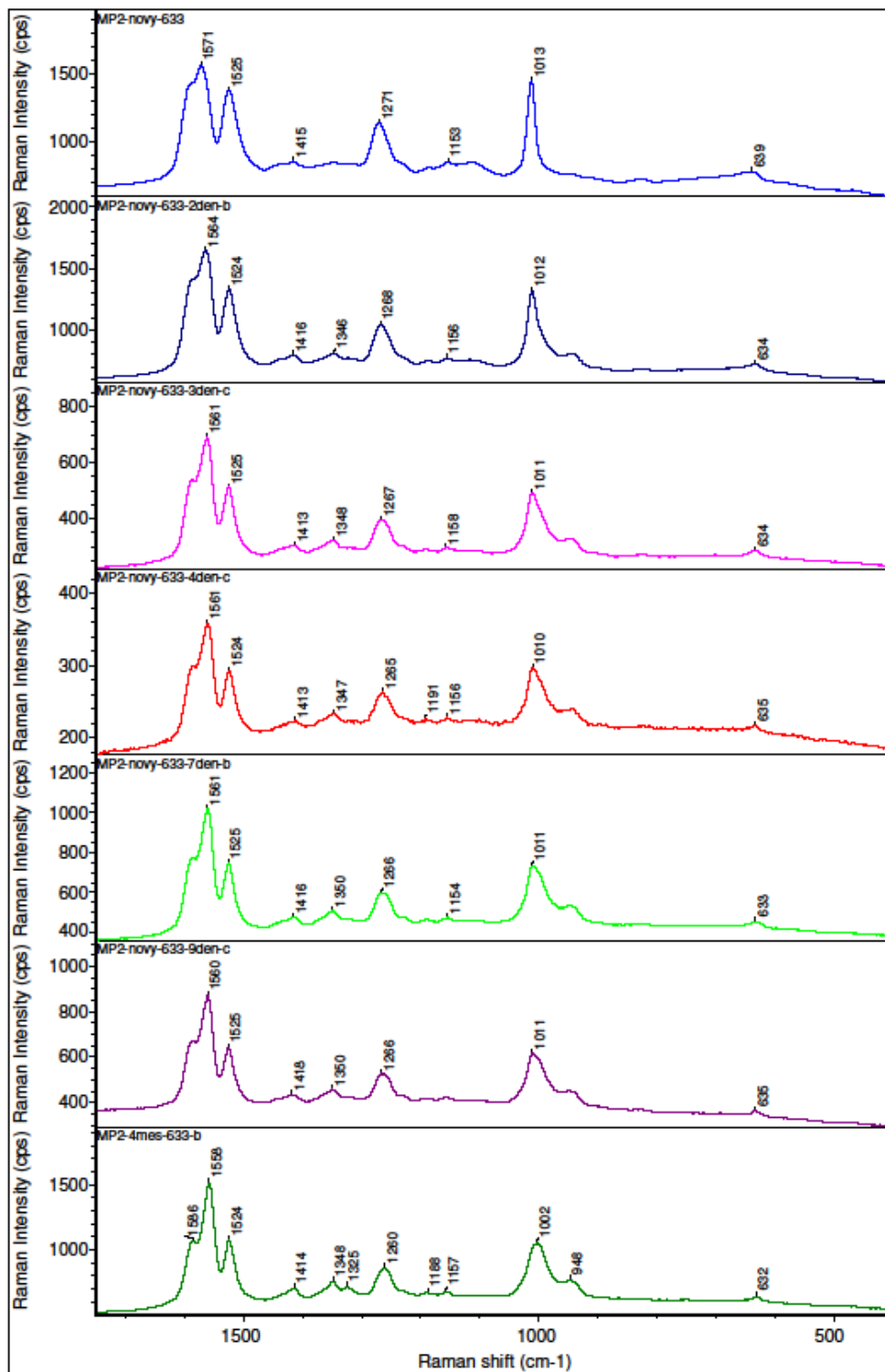
Přílohy

Rentgenostrukturní data

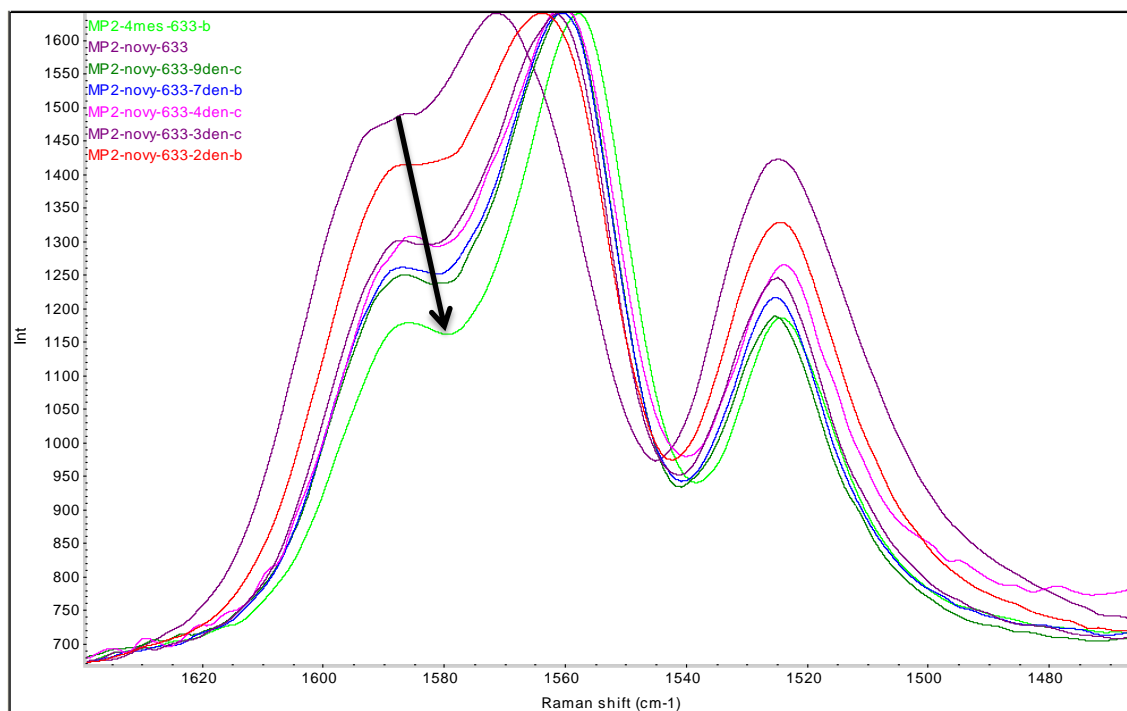
Látka	7	8
Sumární vzorec	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6$	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6$
M_r	212.22	288.32
Krystalová soustava	Triklinická	Monoklinická
Prostorová grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a (Å)	3.7271 (6)	16.4397 (9)
b (Å)	5.0955 (7)	5.7980 (3)
c (Å)	13.4373 (19)	7.2665 (4)
α (°)	96.573 (5)	
β (°)	94.433 (6)	90.836 (2)
γ (°)	99.120 (6)	
V (Å ³)	249.12 (6)	692.55 (6)
Z	1	2

Ukázka Ramanových a IČ měření

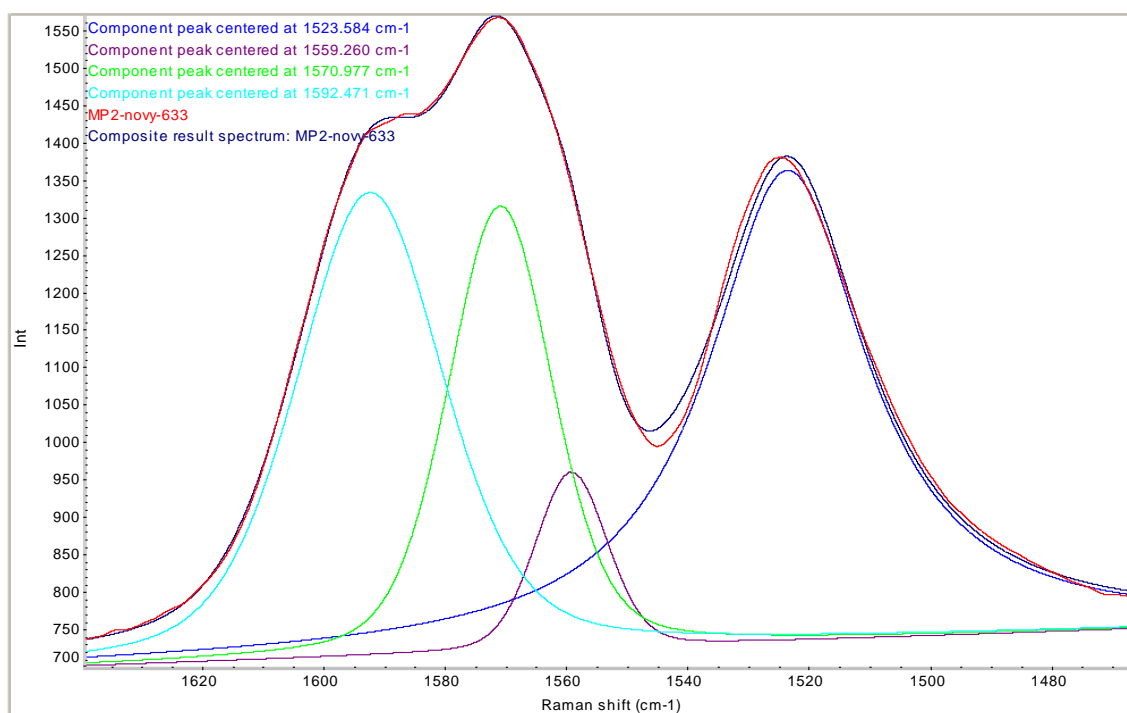
Obr. P1: Ramanova spektra přeměny hemiaminalového dynameru 11 na iminový dynamer 12 v průběhu 4 měsíců – viditelné jsou změny v oblastech kolem 1600, 1270 a kolem 1000 cm^{-1} .



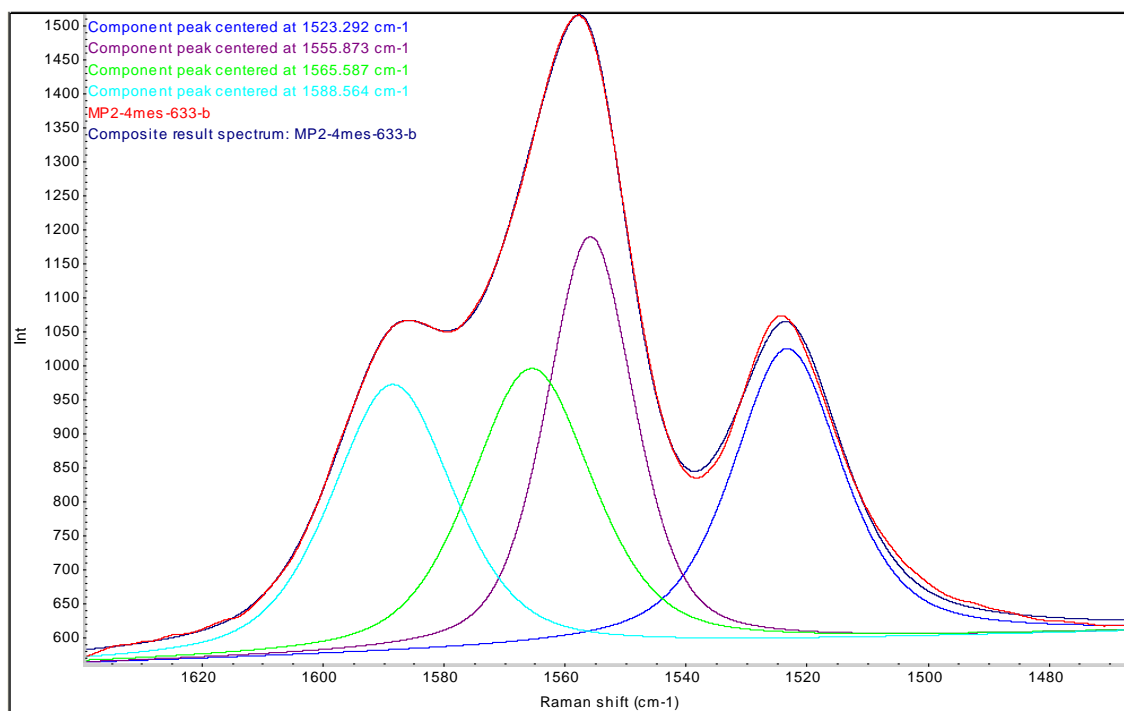
Obr. P2: „Zrání“ hemiaminalu 11 – zřetelně jde vidět pokles a posun levého pásu, jak je naznačeno šipkou.



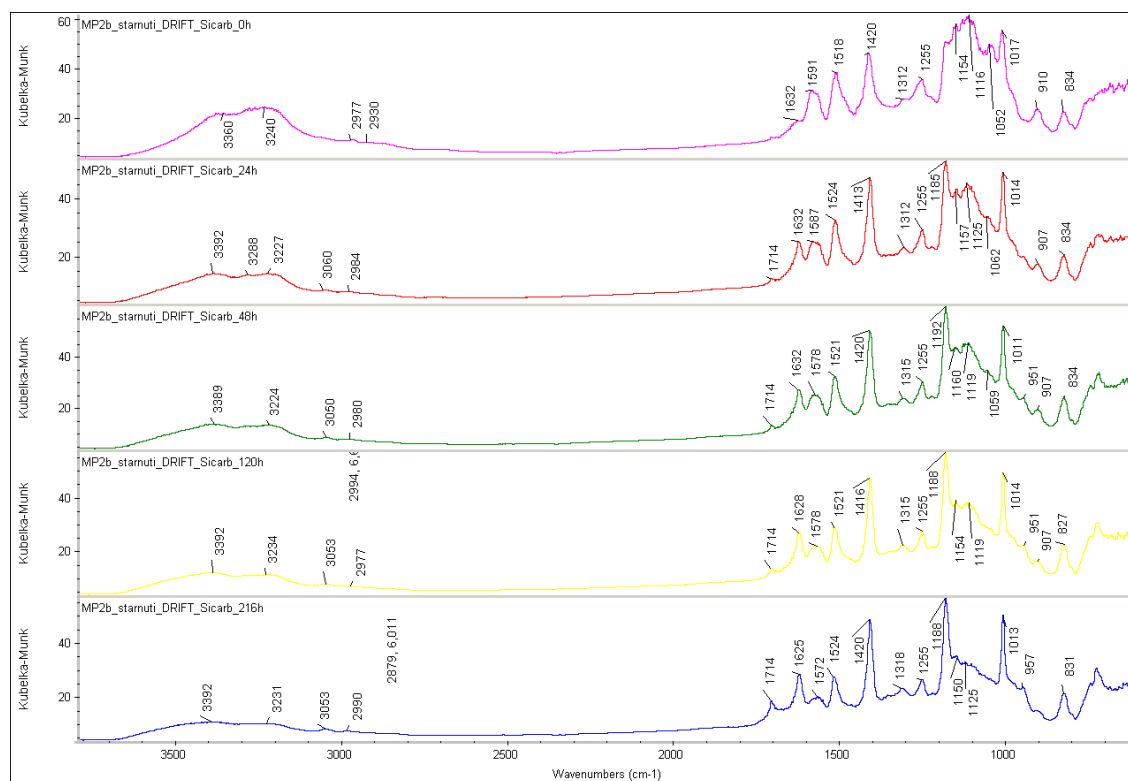
Obr. P3: Integrace pásů Ramanova spektra hemiaminalu 11.



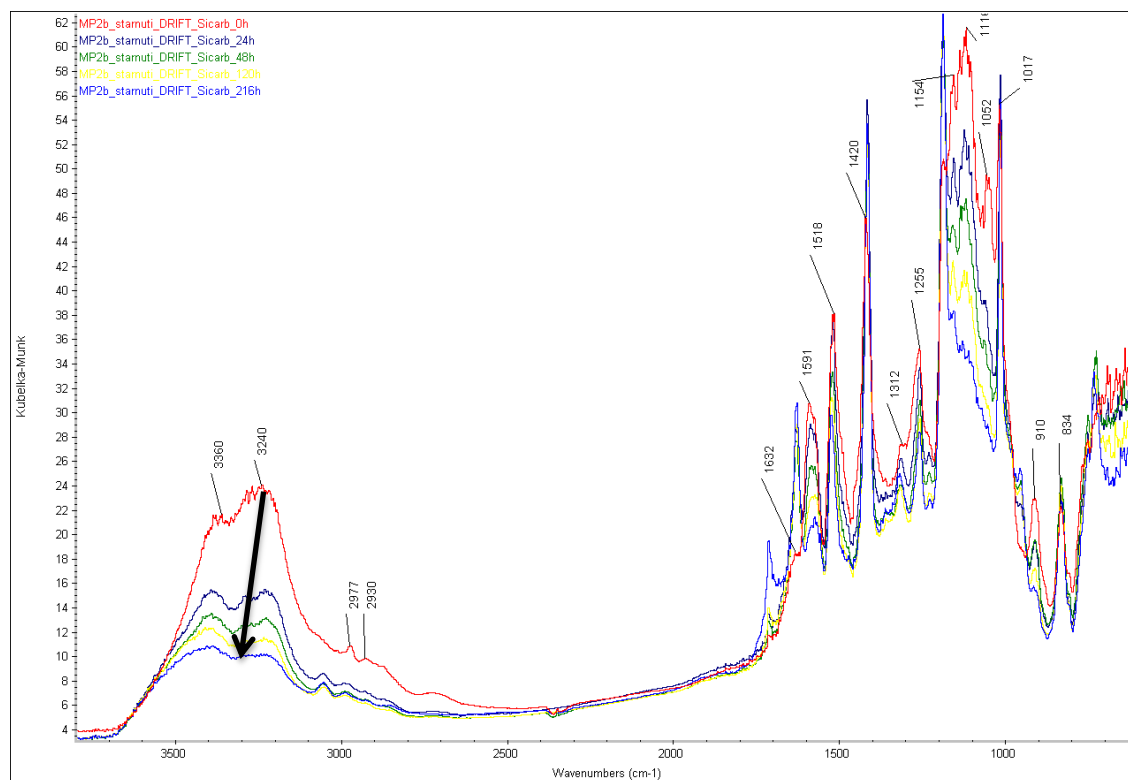
Obr. P4: Integrace pásů Ramanova spektra dynameru 12.



Obr. P5: IČ spektra „stárnutí“ hemiaminalu 11 – viditelný je pokles O-H valenčních vibrací kolem 3000 cm⁻¹ a pokles O-H deformačních vibrací kolem 1100 cm⁻¹ díky eliminaci vody.

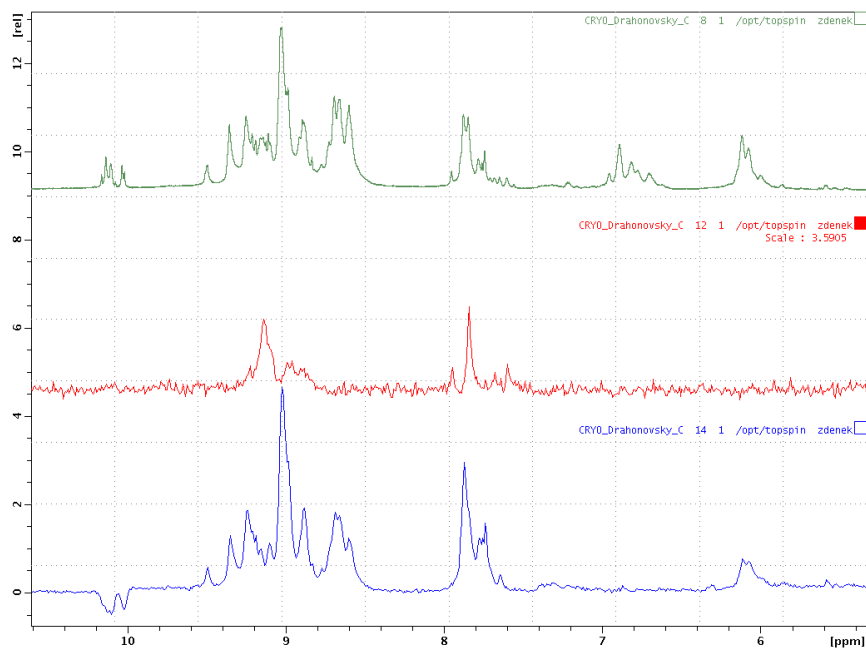


Obr. P6: Proložení IČ spekter přechodu polymerního hemiaminalu 11 na Schiffovu bázi 12. Šipka naznačuje pokles pásu O-H valenční vibrace díky eliminaci vody.

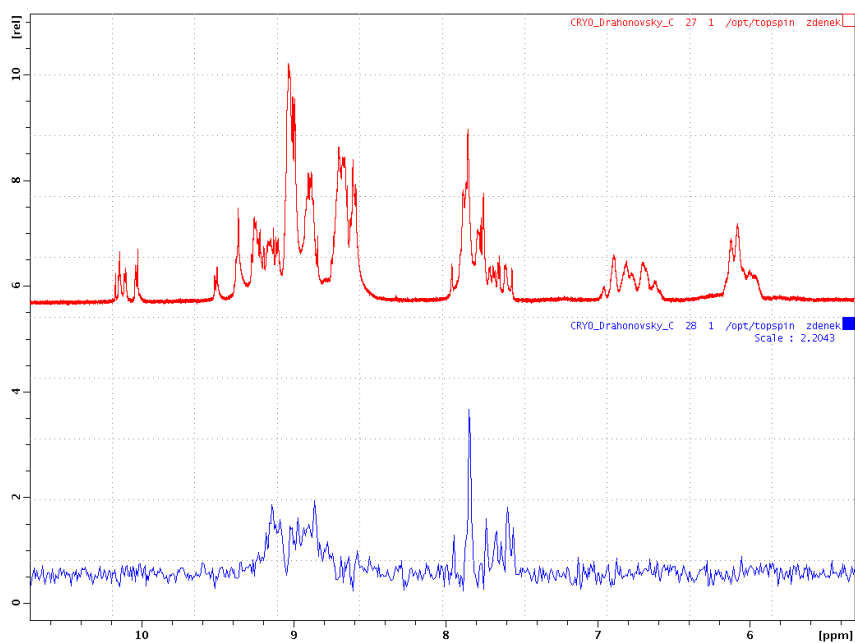


Ukázka některých NMR spekter

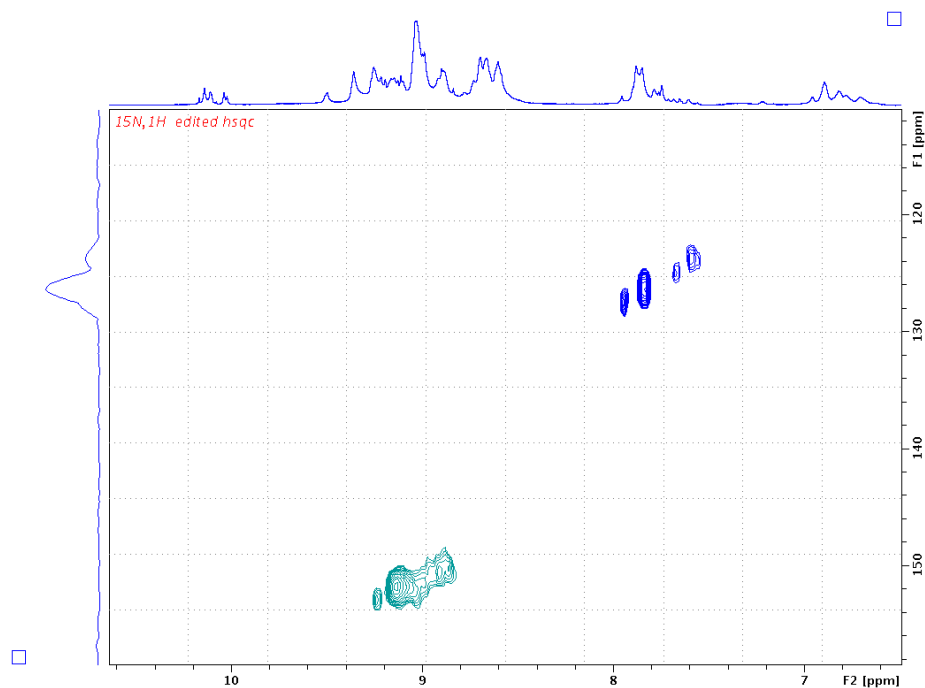
Obr. P7: Nahoře je znázorněno vodíkové spektrum dynameru 11, uprostřed filtrace přes ^{15}N (1D HSQC) a dole filtrace přes ^{13}C (1D HSQC).



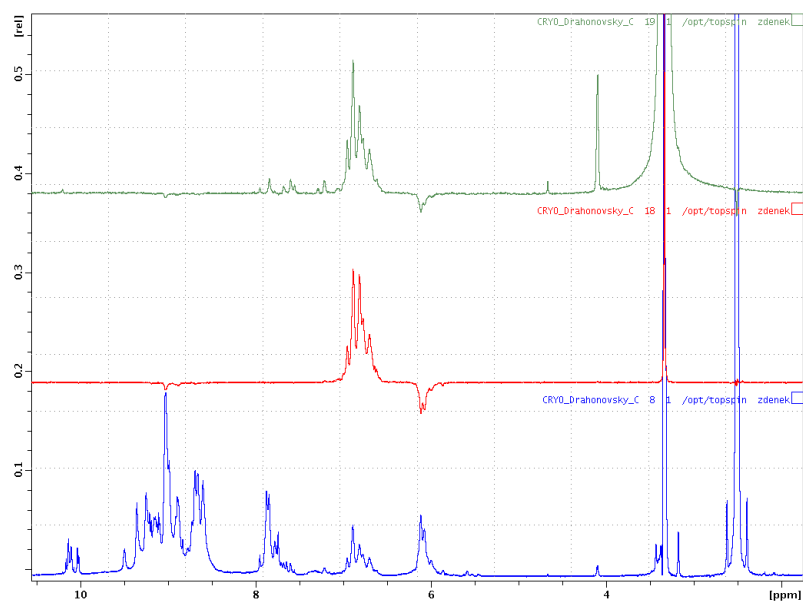
Obr. P8: Nahoře ^1H spektrum látky 11 připravené z methanolu a dole ^{15}N filtrované vodíkové spektrum.



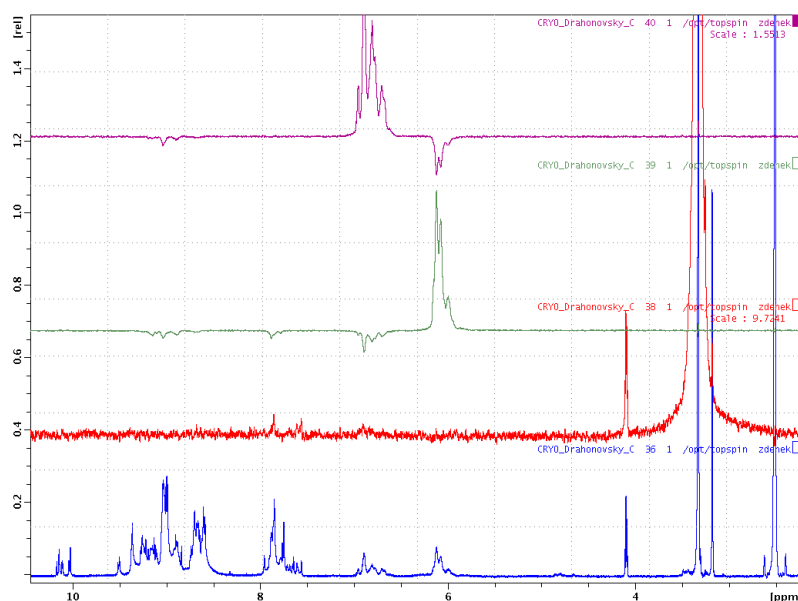
Obr. P9: Spektrum ^1H - ^{15}N HSQC.



Obr. P10: Selektivní ROE experimenty s hemiaminalem 11 připraveným v roztoku THF: Nahoře selektivní excitace signálu vody, uprostřed selektivní excitace OH skupin a dole ^1H spektrum.



Obr. P11: Selektivní ROE experimenty s hemiaminalem 11 připraveným v roztoku methanolu: Nahoře selektivní excitace OH skupin, dále selektivní excitace u 6 ppm, dále selektivní excitace vody a dole je znázorněno ^1H NMR spektrum.



Obr. P12: ^1H NMR spektra různě starých vzorků dynameru 11: Nahoře vzorek z THF uchovaný jako prášek (špatná rozpustnost), uprostřed tentýž vzorek uchovaný ve velmi zředěném roztoku a dole je znázorněno spektrum dynameru 11 z methanolu, který přes víkend neztuhl.

